Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

# Monatshefte für Chemie

und

## verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

38. Band

Jahrgang 1917

Wien, 1917

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

# Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

# Inhalt


Seite

**Eckert A.**, Über den Verlauf der Kalischmelze ungesättigter hoher Fettsäuren . . . . . 1

— und **Pollak R.**, Über Reduktionen mittels Aluminiumpulver in konzentrierter schwefelsaurer Lösung . . . . . 11

**Skrabal A.** und **Gruber J.**, Über einige Alkalidoppelfluoride vierwertiger Elemente . . . . . 19

— Das Schmelzdiagramm des Systems Dimethyloxalat—Wasser. (Mit 1 Textfigur) . . . . . 25

— Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 2. Die Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters . . . . . 29

**Kremann R.**, Über das »weinschwefelsaure Weinöl«. Eine kinetische Studie . . . . . 53

— und **Klein H.**, Zur Kinetik der Furfurolbildung aus Pentosen (Arabinose). (Mit 2 Textfiguren) . . . . . 63

**Hemmelmayr F. v.**, Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktion zwischen mehrwertigen Phenolen und Alkalibicarbonaten 77

**Kremann R.**, **Schadinger R.** und **Kropsch R.**, Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische Untersuchung. VII. Mitteilung. Versuche zur Darstellung kathodischer, funkender Abscheidungen aus glycerinhaltigen Eisensalzlösungen bei Zusatz anderer Salze, im besondern von Cerochlorid. (Mit 3 Tafeln) . . . . . 91

— und **Breymesser H.**, Zur Theorie der elektrochemischen Darstellung von Plumbichlorid. (Mit 2 Textfiguren) . . . . . 113

**Andreasch R.**, Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte (XIII. Mitteilung) . . . . . 121

**Mayer H.** und **Hofmann A.**, Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe. (Zweite Mitteilung) . . . . . 141

**Skrabal A.**, Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 3. Die Verseifung des Oxalsäuremethylesters in Jodid-Jodatlösung . . . . . 159

— und **Sperk A.**, Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Ameisensäureester . . . . . 191


352495

Seite

**Andreasch R.**, Über eine neue Synthese der sogenannten Senfölessigsäure und des Phenylsenfölglykolids . . . . . 203

**Mrazek D.**, Über das Verhalten der Alkalisalze der Polyoxybenzoesäuren bei höherer Temperatur . . . . . 211

**Emich F.**, Über Siedepunktsbestimmung im Kapillarröhrchen. (Mit 1 Textfigur) . . . . . 219

**Eckert A.** und **Loria S.**, Über zwei neue Basen aus dem Steinkohlenteer . . . . . 225

**Kirpal A.** und **Reimann K.**, Über die Veresterung der $\alpha$, $\gamma$-Lutidintricarbonsäure . . . . . 249

**Wenzel F.**, Die Valenzen des Stickstoffes. (Mit 4 Textfiguren) . . . 267

**Rothmund V.** und **Burgstaller A.**, Die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd. (Mit 1 Textfigur) . . . . . 295

**Skrabal A.**, Zur Kinetik der alkalischen Verseifung der Kohlensäureester 305

**Zellner J.**, Zur Chemie der höheren Pilze. XII. Mitteilung. Über *Lenzites sepiaria* Sw., *Panus stypticus* Bull. und *Exidia auricula Judae* Fr. . . . . 319

**Fuchs W.**, Über die Substitutionsprodukte der Aminophenole und ihrer Derivate . . . . . 331

**Meyer H.** und **Hofmann A.**, Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe. (Dritte Mitteilung) . . . . . 343

**Kremann R.** und **Breymesser H.**, Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. VIII. Mitteilung. Über die bei gewöhnlicher Temperatur unter höheren Wasserstoffdrucken erhaltenen kathodischen Abscheidungen von Eisen und Eisen-Nickellegierungen. (Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren) . . . . . 359

— und **Petritschek B.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. X. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte von *p*-Toluidin, beziehungsweise Harnstoff und Nitroderivaten des Benzols. (Mit 4 Textfiguren) . . . . . 385

— und **Petritschek B.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XI. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Phenol, beziehungsweise den drei isomeren Nitrophenolen einerseits, den drei isomeren Phenylendiaminen andrerseits. (Mit 12 Textfiguren) . . . 405

— und **Wenzing M.**, Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden. I. Mitteilung. Die Untersuchung der Reaktion $(C_6H_5.CO)_2O + C_6H_5CONH_2 \rightarrow 2\,C_6H_5COOH + C_6H_5CN$ vermittels phasentheoretischer Methoden. (Mit 2 Textfiguren) . . 445

**Bamberger M.** und **Klimburg H. v.**, Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (IX. Abhandlung) . . . . . 457

Seite

**Kremann R.** und **Wenzing M.**, Das ternäre System Phenol—Acetamid—Äthylalkohol und das binäre System Phenol—Benzamid, mit einem Beitrag zur Theorie des »Umkrystallisierens«. (Mit 7 Textfiguren) 479

**Pollak J.** und **Baar A.**, Über die Verseifung von Dimethyl- und Diäthylsulfat durch Natriummethylat, beziehungsweise -äthylat . . . . 501

**Wahl G.**, *Bz*-Oxy-Indolinone . . . . . 525

**Kailan A.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 101. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 10. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirknng von ultraviolettem Licht auf Chloroform . . . . . 537

**Klemenc A.**, Über die Methylierung mit Dimethylsulfat, seine Verseifung durch wässerig-alkalische Lösung und Wasser im heterogenen System und einen Fall von Kaliumkatalyse . . . . . 553

**Register:**

Autorenregister . . . . . 583

Sachregister . . . . . 587

Formelregister . . . . . 612

Seite

Kremann R. und Wenzing M., Das ternäre System Phenol-Acetanid-Äthylalkohol und das binäre System Phenol-Benzamid, mit einem Beitrag zur Theorie der Mischkristallbildung. (Mit 7 Textfiguren) 479

Pollak J. und Baar A., Über die Veresterung von Dimethyl- und Diäthyl-sulfat durch Naturumsetzung bei Zimmertemperatur . . . . . 501

Wahl G., Re-Oxy-Indotinone . . . . . 529

Kaltan A., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 101. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 10. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultravioletten Licht auf Chloroform . . . . . 561

Klemenc A., Über die Methylierung mit Dimethylsulfat, seine Verseifung durch wässerig-alkalische Lösung und Wasser in heterogenen Systemen und einen Fall von Katalyse . . . . . 604

Register:

Autorenregister . . . . . 625

Sachregister . . . . . 627

Formelregister . . . . . 642

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

# Monatshefte für Chemie

und

## verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

38. Band

Jahrgang 1917

Wien, 1917

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

# Monatshefte für Chemie

und

## verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

38. Band, 1. Heft

(Mit 3 Textfiguren)

(Ausgegeben am 17. Februar 1917)

Wien, 1917

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

# Inhalt


Seite

**Eckert A.,** Über den Verlauf der Kalischmelze ungesättigter hoher Fettsäuren . . . . . 1

— und **Pollak R.,** Über Reduktionen mittels Aluminiumpulver in konzentrierter schwefelsaurer Lösung . . . . . 11

**Skrabal A.** und **Gruber J.,** Über einige Alkalidoppelfluoride vierwertiger Elemente . . . . . 19

— Das Schmelzdiagramm des Systems Dimethyloxalat—Wasser. (Mit 1 Textfigur) . . . . . 25

— Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 2. Die Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters . . . . . 29

**Kremann R.,** Über das »weinschwefelsaure Weinöl«. Eine kinetische Studie . . . . . 53

— und **Klein H.,** Zur Kinetik der Furfurolbildung aus Pentosen (Arabinose). (Mit 2 Textfiguren) . . . . . 63


---

## Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

**Andreasch R.,** Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte (XIII. Mitteilung).

**Kremann R., Schadinger R.** und **Kropsch R.,** Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische Untersuchung. VII. Mitteilung. Versuche zur Darstellung kathodischer, funkender Abscheidungen aus glycerinhaltigen Eisensalzlösungen bei Zusatz anderer Salze, im besondern von Cerochlorid. (Mit 3 Tafeln.)

**Kremann R.** und **Breymesser H.,** Zur Theorie der elektrochemischen Darstellung von Plumbichlorid. (Mit 2 Textfiguren.)

**Hemmelmayr F. v.,** Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktion zwischen mehrwertigen Phenolen und Alkalibicarbonaten.

**Skrabal A.,** Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 3. Die Verseifung des Oxalsäuremethylesters in Jodid-Jodatlösung.

---

# Über den Verlauf der Kalischmelze ungesättigter hoher Fettsäuren

Von

Alfred Eckert

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1916)

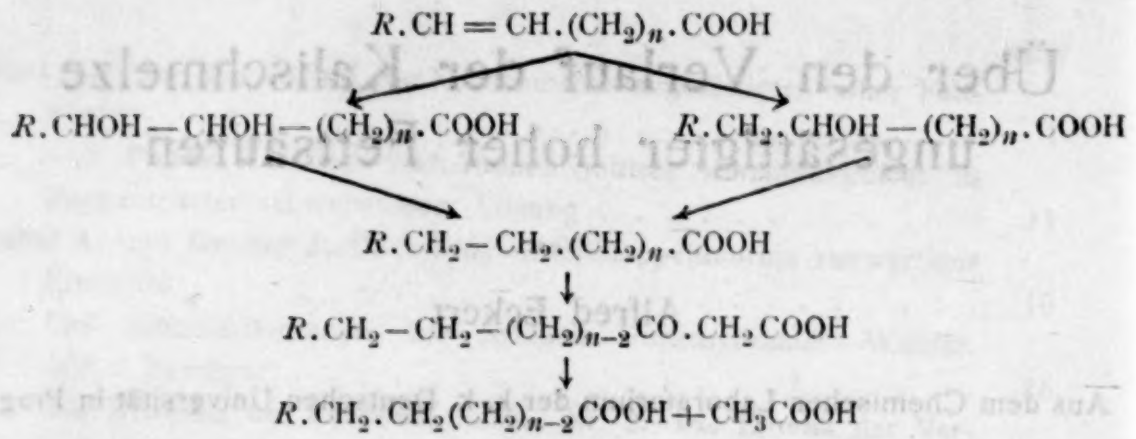
Unterwirft man Ölsäure der Kalischmelze, so erhält man bekanntlich in guter Ausbeute Palmitin- und Essigsäure.[1] Früher glaubte man, aus dieser meist recht glatt verlaufenden Reaktion Schlüsse auf die Konstitution der untersuchten Säuren ziehen zu dürfen. Es hat sich aber seither gezeigt, daß alle ungesättigten normalen Fettsäuren bei dieser Operation derart gespalten werden, daß die Sprengung der Kette ohne Rücksicht auf den Ort der Doppelbindung stets zwischen α- und β-Kohlenstoffatom erfolgt.

Eine Erklärung für diese merkwürdige Tatsache gibt Wagner.[2] Nach dessen Ansicht addiert die Säure unter dem Einfluß des Alkalis zwei Hydroxylgruppen. Die entstandene Dioxysäure soll dann einer von Reduktion begleiteten Oxydation anheimfallen, so daß β-Ketosäuren entstehen. Diese würden dann durch das Kali Säurespaltung erleiden, so daß als Endprodukte stets Essigsäure und eine gesättigte Säure entstehen, die um zwei Kohlenstoffatome weniger enthält als die angewandte ungesättigte Säure. In einer Fußnote betont

[1] Marane, Berl. Ber., *2*, 359 (1869). Siehe auch Edmed, Soc., *73*, 632 (1898).

[2] Wagner, Berl. Ber., *21*, 3353 (1888).

Wagner, daß es auch möglich sei, daß als erstes Reaktionsprodukt eine Monooxysäure gebildet werde. Der weitere Reaktionsverlauf sei aber dem eben geschilderten analog. Nach dieser Ansicht wäre also der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema darzustellen:




Wenn diese Annahme richtig ist, so wäre es vielleicht möglich, bei gelinder Ausführung der Schmelze eines oder das andere Zwischenprodukt zu fassen.

Jegorow[1] berichtet über Versuche, nach denen er durch eine gelinde Kalischmelze aus Ölsäure drei Säuren erhielt, und zwar: Palmitinsäure, eine Oxysäure der Konstitution $CH_3(CH_2)_{11}CHOH—(CH_2)_4COOH$ oder $CH_3(CH_2)_{12}CHOH—(CH_2)_3COOH$ und eine isomere Ölsäure $CH_3.(CH_2)_{11}CH=CH(CH_2)_3COOH$. Diese Versuche Jegorow's sprechen also nicht für die Bildung von Dioxysäuren bei der Schmelze.

Um einen näheren Einblick in den Verlauf der Schmelze zu erhalten, habe ich die nach Wagner entstehenden Zwischenprodukte der Kalischmelze unterworfen. Sämtliche Versuche wurden mit Derivaten der Stearinäure ausgeführt.

Schmilzt man Dioxystearinsäure[2] (aus gewöhnlicher Ölsäure) mit Kali, so erhält man keine Palmitinsäure. Die

---

[1] Zentralblatt 1915, I, 934. — Ich hatte den größten Teil der Resultate Jegorow's auch schon erhalten, und zwar vor dessen Publikation, als meine Einberufung zum Waffendienst das Weiterarbeiten unmöglich machte. Dies ist auch der Grund für den fragmentarischen Charakter der vorliegenden Arbeit. Von dem Referat über die Arbeit Jegorow's habe ich erst jetzt Kenntnis erhalten. A. E.

[2] 9,10-Dioxystearinsäure.

Reaktion verläuft vielmehr so, daß die Sprengung der Kette zwischen den beiden CHOH-Gruppen erfolgt. Man erhält also die normalen Spaltprodukte der Ölsäure, nämlich Pelargonsäure

$$CH_3(CH_2)_7COOH$$

und Azelainsäure

$$HOOC(CH_2)_7COOH.$$

In weiterer Verfolgung dieser Reaktion zeigte es sich, daß man durch kleine Änderungen bei der Ausführung der Schmelze die Ausbeuten an den genannten Säuren wesentlich erhöhen kann. Man erreicht dies, wenn man die Schmelze mit wässeriger Lauge unter Druck und Zusatz eines Oxydationsmittels (am besten bewährte sich Kaliumchlorat) ausführt. Nach der gleichen Methode konnten auch andere hierhergehörige Oxysäuren gespalten werden. Reine Stearinsäure, das nächste Reaktionsprodukt in dem Wagner'schen Schema, wird durch Kali bei 200 bis 250° nicht verändert.

Das nächste Reaktionsprodukt, die β-Ketostearinsäure, konnte nicht untersucht werden, da die Versuche zur Darstellung dieser Säure nicht zum Ziele führten.

Nach dem eben Gesagten kommen also die genannten Zwischenprodukte bei der Kalischmelze ungesättigter Fettsäuren nicht in Betracht.

Nach Jegorow's und meinen eigenen[1] Versuchen ist es vielmehr wahrscheinlich, daß durch die Wirkung der Lauge eine Verschiebung der Doppelbindung bis an das Ende der Kette stattfindet. Von der auf diese Weise gebildeten 2, 3-Ölsäure ist es bekannt, daß sie durch Kali glatt in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten wird.[2] Ob die angenommene Wanderung der doppelten Bindung unter vorübergehender Bildung von Oxysäuren stattfindet oder nicht, konnte durch Versuche nicht direkt bewiesen werden.

---

[1] Siehe dazu Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 3. Aufl. (1916), p. 1016.

[2] Ponzio, G., *34*, II, 77 (1904).

Schmilzt man β-Oxystearinsäure[1] (dargestellt aus gewöhnlicher Ölsäure mit Schwefelsäure) mit Kali, so erhält man ebenfalls keine Palmitinsäure. Führt man die Schmelze bei niederer Temperatur aus, so bleibt die Hauptmenge der Säure unverändert. Bei höherer Temperatur, 300 bis 320°, bilden sich ölige Produkte, aus denen nie Palmitinsäure isoliert werden konnte. Dieses Verhalten deutet vielleicht darauf hin, daß die Verschiebung der Doppelbindung direkt vor sich geht.

Ganz ähnliche Umlagerungen bei ungesättigten Säuren beschreibt Fittig.[2]

Er zeigte, daß β,γ-ungesättigte Säuren beim Kochen mit 10prozentiger Natronlauge in α,β-ungesättigte Säuren umgelagert werden. Dabei entstehen aber stets auch β-Oxysäuren.

Über den Mechanismus dieser Reaktion sagt Fittig, daß es »trotzdem nicht möglich ist, mit aller Sicherheit zu sagen, ob die Bildung der β-Oxysäuren oder die der α,β-ungesättigten Säure der primäre Prozeß ist.«

Gegen die Annahme der intermediären Bildung von β-Oxysäure spricht vor allem, »daß nach kurzem Kochen zwar schon wesentliche Mengen α,β-ungesättigter Säuren entstanden sind, aber β-Oxysäuren nicht nachgewiesen werden konnten.«

Es ist also auch bei der Umlagerung der β,γ-ungesättigten Säuren wahrscheinlich, daß die Verschiebung der Doppelbindung der primäre Vorgang ist, während die Bildung der Oxysäure erst sekundär erfolgt.

Zusammenfassend ergibt sich also folgendes: Aus den beschriebenen Versuchen ist zu ersehen, daß Dioxysäuren und Monooxysäuren als Zwischenprodukte bei der Spaltung höherer ungesättigter Fettsäuren nicht in Betracht kommen. Dioxystearinsäure wurde durch Kali in normaler Weise, d. h. an der Stelle der Hydroxylgruppen gespalten. Monooxystearinsäure lieferte ebenfalls keine Palmitinsäure. Daraus ergibt sich als wahrscheinlichster Verlauf der Schmelze die direkte Wanderung der Doppelbindung bis an das Ende der Kette.

---

[1] Nach Shukoff und Schestakoff, Journ. f. prakt. Chemie, *67*, 415 (1903) ist diese Säure als 1,10-Oxystearinsäure anzusprechen.

[2] Berl. Ber., *24*, 82 (1891); *26*, 40 (1893); *27*, 2676 (1899); Annalen, *283*, 47 (1899).

# Experimenteller Teil.

## Spaltung der Oxysäuren.

**Dioxystearinsäure.** 5 *g* Dioxystearinsäure, 30 *g* Kalihydrat, 15 $cm^3$ Wasser, 3 *g* Kaliumchlorat wurden in einem Nickeltiegel 10 bis 12 Stunden im Autoklaven auf 200 bis 220° erhitzt.[1] Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser und säuert mit Schwefelsäure an. Unterwirft man die saure Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation, so gehen ölige Tröpfchen über, die stark nach niederen Fettsäuren riechen. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Äther mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, das beim Destillieren zwischen 240 und 260° übergeht. Zur Reinigung löst man das Öl in Ammoniak und versetzt mit Calciumchlorid. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmelzpunkt 216°.

3·816 *mg* gaben 0·62 *mg* CaO.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $[CH_3(CH_2)_7COO]Ca$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Ca..... | 11·3 | 11·6 |

Die aus dem Calciumsalz regenerierte Säure siedet nun bei 252° und erstarrt in einer Eis-Kochsalzmischung zu einer weißen krystallinen Masse, die bei 12° schmilzt. Aus diesen Eigenschaften ist zu ersehen, daß es sich um Pelargonsäure handelt. Eine Titration der Säure bestätigte dies.

0·4345 *g* neutralisierten 27·7 $cm^3$ $^n/_{10}$ KOH.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Molekulargewicht ..... | 158 | 157 |

[1] Die Messung der Temperatur erfolgte stets im Deckel des Autoklaven. Die eigentliche Temperatur der Schmelze dürfte also wohl einige Grade höher sein.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird filtriert und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleiben lange weiße Krystallnadeln, die von einer geringen Menge anhaftenden Öls durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser befreit werden können.

Die Säure schmilzt bei 106 bis 107°.

3·38 *mg* gaben 7·093 *mg* $CO_2$ und 2·55 *mg* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $(CH_2)_7(COOH)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C..... | 57·5 | 57·2 |
| H..... | 8·5 | 8·4 |

Zur näheren Charakterisierung der Substanz als Azelainsäure wurde auch noch das Calciumsalz dargestellt. Dasselbe zeigte genau das von Grote[1] beschriebene Verhalten. Aus 10 *g* Dioxystearinsäure wurden 3·3 *g* Pelargonsäure und 3·5 *g* Azelainsäure erhalten.

**Dioxybehensäure.** Nach dem gleichen Verfahren wie Dioxystearinsäure gespalten, liefert Dioxybehensäure Pelargonsäure und Brassylsäure:

$$CH_3(CH_2)_7CHOH.CHOH(CH_2)_{11}COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3(CH_2)_7COOH + HOOC(CH_2)_{11}COOH$$

Die Identifizierung erfolgte durch das Calciumsalz und den Siedepunkt. Die Brassylsäure schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und verdünntem Alkohol bei 113°.

3·628 *mg* gaben 8·516 *mg* $CO_2$ und 3·27 *mg* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $(CH_2)_{11}(COOH)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C..... | 64·0 | 64·0 |
| H..... | 9·9 | 10·1 |

**Sativinsäure.** Bei der Spaltung der Sativinsäure war es vorteilhaft, statt Kaliumhydroxyd Natriumhydroxyd zu ver-

[1] Annalen, *130*, 209 (1864).

wenden. Die Ausbeuten an den Spaltprodukten sind dann erheblich besser. Man erhitzt 5 *g* Sativinsäure (vom Schmelzpunkt 170°) mit 30 *g* Natriumhydroxyd, 15 $cm^3$ Wasser und 6 *g* Kaliumchlorat 6 Stunden im Autoklaven auf 180 bis 200°. Die Aufarbeitung wurde genau so vorgenommen, wie oben beschrieben.

Zum Ausäthern wurde ein durch Schütteln mit geglühter Pottasche sorgfältig von jeder Spur Säure befreiter Äther verwendet.

Durch Fraktionieren der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren wurden zwei Anteile erhalten: einer vom Siedepunkt 115 bis 120° und einer vom Siedepunkt 200 bis 205°.

Die niedere Fraktion, die stark nach Essigsäure roch, wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Silbernitrat fraktioniert gefällt. Als erste Fraktion fiel eine geringe Menge eines amorphen Silbersalzes, das durch Filtration abgetrennt wurde. Die anderen Fraktionen waren krystallinisch. Durch Umkrystallisieren des Salzes aus Wasser erhält man die bekannten langen Nadeln des Silberacetats.

3·780 *mg* gaben 2·418 *mg* Ag.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $CH_3COOAg$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Ag ..... | 64·5 | 64·0. |

Auch durch den Geruch des Esters konnte die Säure als Essigsäure identifiziert werden. Die höher siedende Fraktion wurde in Ammoniak gelöst und mit Calciumchlorid gefällt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4·812 *mg* gaben 0·997 *mg* CaO.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $[CH_3(CH_2)_4COO]Ca$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Ca ..... | 14·8 | 14·8 |

Die aus dem Calciumsalz regenerierte Säure sott bei 205°. Die Säure war also die normale Capronsäure.

0·5216 *g* neutralisierten 44·7 *cm*³ $^{n}/_{10}$ KOH.

| | Berechnet für $CH_3(CH_2)_4COOH$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Molekulargewicht ..... | 116 | 116·7 |

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren wurden ausgeäthert und die nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Säure mehrmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumpermanganat umkrystallisiert. Durch den Schmelzpunkt (106·5°), durch den Mischungsschmelzpunkt und durch das Verhalten des Calciumsalzes wurde die Substanz als Azelainsäure erkannt.

4·203 *mg* gaben 8·788 *mg* $CO_2$ und 3·17 *mg* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $(CH_2)_7(COOH)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 57·5 | 57·2 |
| H ..... | 8·5 | 8·9 |

Aus 10 *g* Sativinsäure wurden erhalten: 3·4 *g* Azelainsäure und 3·6 *g* des Gemisches von Capronsäure und Essigsäure.

Versucht man auf Grund der erhaltenen Spaltprodukte eine Formel für die Sativinsäure aufzustellen, so ergibt sich, daß eine Hydroxylgruppe an das sechste und eine andere an das zehnte Kohlenstoffatom gebunden sein muß. Da die Sativinsäure aus Linolsäure durch Oxydation mit Permanganat dargestellt wird, so müssen die beiden anderen Hydroxyle den bereits festgelegten benachbart sein, entsprechend folgender Formel:

$$CH_3(CH_2)_4CHOH.CHOH.CH_2.CHOH.CHOH(CH_2)_7COOH.$$

Die Bildung der Essigsäure durch die Kalischmelze ergibt sich aus der Unbeständigkeit der Malonsäure, die dabei in Essigsäure und $CO_2$ gespalten wird.

Aus der Konstitution der Sativinsäure kann man auf die Konstitution der Linolsäure schließen. Diese ergibt sich dann als folgende:

$$CH_3(CH_2)_4CH=CH.CH.CH=CH(CH_2)_7.COOH.$$

In Übereinstimmung mit dieser Formel steht die von Goldsobel[1] für Linolsäure wahrscheinlich gemachte.

Eine weitere Bestätigung dafür bringt Riehm,[2] der durch Spaltung der Linolsäure mit Ozon die obige Konstitution beweisen konnte.

**Linusinsäure.** Die Schmelze wurde mit Ätznatron ausgeführt. 5 *g* Linusinsäure, 30 *g* NaOH, 15 *cm*³ Wasser, 9 *g* Kaliumchlorat 6 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Als Spaltprodukte wurden erhalten: Essigsäure, Propionsäure und Azelainsäure. Dies steht in Übereinstimmung mit der von Erdmann für die Linolensäure[3] durch Spaltung mit Ozon festgelegte Konstitution.

### Versuche zur Darstellung der β-Ketostearinsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde von der 2,3-Ölsäure ausgegangen. Durch Bromieren in Chloroformlösung im Licht erhält man die 2,3-Dibromstearinsäure. Durch Abspalten von 2 Molekülen Bromwasserstoff sollte aus dieser Säure die 2,3-Stearolsäure dargestellt werden. Diese sollte dann durch Wasseranlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure die β-Ketostearinsäure liefern.

Bei dem Versuche, 2 Moleküle Bromwasserstoff aus der 2,3-Dibromstearinsäure mit alkoholischer Lauge herauszunehmen, zeigte es sich, daß nur ein Bromatom abgespalten wurde. 45 *g* Dibromstearinsäure wurden mit alkoholischer Lauge (500 *cm*³ Alkohol und 20 *g* KOH) zunächst über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Mischung erwärmt sich sehr stark und schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Bromkalium. Zur Vervollständigung der

---

[1] Chem. Zeit., *30*, 825 (1906); Chem. Zentralbl. (1910), I, 1231.

[2] Dissert., Halle 1914.

[3] B. *42*, 1334 (1909).

Reaktion erhitzt man noch 5 Stunden am Rückflußkühler. Dann wird abfiltriert. Es hatten sich 10·5 *g* Bromkalium abgeschieden. Für die Abspaltung von einem Brom berechnet sich für die verwendete Menge 12·0 *g*. Das Filtrat vom Bromkalium wurde mehrmals unter Zusatz von Wasser eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man erhält eine ölige Säure, die in Alkohol gelöst und mit Ätzkali neutralisiert wurde. Durch Fällen mit Lithiumacetat erhält man ein krystallinisches Lithiumsalz, das man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt.

Nach dem Zersetzen des Lithiumsalzes mit Salzsäure erhält man eine reinweiße Säure. Die Säure ist schwer löslich in niedrig siedendem Petroläther, leicht in Eisessig und krystallisiert aus letzterem in glänzenden Blättchen, die bei 50 bis 51° schmelzen.

0·4210 *g* neutralisierten 11·4 *cm*³ $^n/_{10}$ KOH.

| | Berechnet für $C_{18}H_{33}BrO_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Molekulargewicht ..... | 357 | 368 |

Die Säure ist also eine 1-Br-3,4-Ölsäure, die im Sinne folgender Gleichung entstanden ist:

$$CH_3(CH_2)_{13}CH_2.CHBr.CHBrCOOH =$$
$$CH_3(CH_2)_{13}CH = CH.CHBr.COOH + HBr.$$

Diese Konstitution konnte noch bewiesen werden durch die Oxydation der Säure mit Permanganat, die nach Hans Meyer und Soyka[1] ausgeführt wurde.

Als Oxydationsprodukt wurde normale Pentadecylsäure erhalten, die durch Schmelzpunkt (51·5°), Mischungsschmelzpunkt und Titration identifiziert wurde.

0·1581 *g* neutralisierten 6·5 *cm*³ $^n/_{10}$ KOH.

| | Berechnet für $CH_3(CH_2)_{13}COOH$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Molekulargewicht ..... | 242 | 240 |

[1] Monatshefte für Chemie, *34*, 1123 (1913).

# Über Reduktionen mittels Aluminiumpulver in konzentriert-schwefelsaurer Lösung

Von

Alfred Eckert und Rudolf Pollak

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1916)

Im D. R. P. 190656 ist eine Methode zur Reduktion von Anthrachinonderivaten beschrieben, die darin besteht, daß man das Anthrachinonderivat in konzentriert-schwefelsaurer Lösung mit einem Metallpulver (Cu oder Al) behandelt. In einer Reihe weiterer Patente[1] ist diese Methode zur Darstellung einiger Küpenfarbstoffe angewendet worden. R. Scholl und J. Mansfeld[2] haben auf diese Weise 1,1′-Dianthrachinonyl zu Mesobenzdianthron reduzieren können. Durch gelinde Einwirkung der genannten Reduktionsmittel erhält man, wie im D. R. P. 201542 gezeigt wird, aus Anthrachinon Anthron.

Wir haben diese Reaktion näher studiert und konnten zeigen, daß man aus Anthrachinon zunächst Anthrahydrochinon erhält, welches dann bei weiterer Reduktion in Anthron übergeht. Das Anthrahydrochinon haben wir sowohl als solches, als auch in Form seiner beständigeren Diacetyl- und Dibenzoylverbindung dargestellt. Der glatte Verlauf der Reaktion bei

[1] D. R. P., 194197, 203436, 205422.

[2] Berl. Ber., *43* (1910) und D. R. P. 190799.

Gegenwart von Säureanhydriden veranlaßte uns, auch einige andere Anthrachinonderivate auf diese Weise reduzierend zu acylieren. Im weiteren zeigte sich, daß derselbe Effekt erreicht wird, wenn man an Stelle der Säureanhydride die entsprechenden Säuren verwendet.

Schließlich haben wir auch andere aromatische Ketone mit diesen Reduktionsmitteln behandelt. Aus Benzophenon erhielten wir β-Benzpinakolin, aus Benzoylbenzoesäure das bereits von Ullmann dargestellte Dilakton der Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure. Acridon ließ sich auf diese Weise nicht reduzieren.

Zur Ausführung der Reduktion haben wir die Substanz in der 20- bis 30fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung nach und nach unter stetem Umschwenken ein Fünftel der angewendeten Substanzmenge Aluminiumbronze gegeben. Da sich das Reaktionsgemisch stark erwärmt, muß für gute Kühlung gesorgt werden. Das Ende der Reaktion gibt sich gewöhnlich durch starkes Schäumen des Gemisches kund. Man gießt dann in Wasser und extrahiert das entstandene Reaktionsprodukt mit einem passenden Lösungsmittel.

## Experimenteller Teil.

Behandelt man Anthrachinon in der eben angegebenen Weise, so färbt sich die Lösung bald stark dunkel. Unterbricht man nun die Reaktion (bei Verwendung von 5 *g* Anthrachinon etwa nach 10 Minuten) durch Eingießen in Wasser, so erhält man Anthrahydrochinon, welches man aus dem noch feuchten Niederschlag durch rasches Extrahieren mit Äther isolieren kann. Der Rückstand enthält das überschüssige Aluminium und nicht in Reaktion getretenes Anthrachinon. Das so dargestellte Anthrahydrochinon löst sich in Lauge mit der bekannten roten Farbe und zeigt auch sonst alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Läßt man die Reduktion weiter gehen, als eben beschrieben wurde, so hellt sich die dunkle Flüssigkeit bald wieder auf. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man nun Anthron.

## Reduzierende Acylierung.

Behandelt man eine Lösung von 5 *g* Anthrachinon in 100 *g* Schwefelsäure und 30 *g* Eisessig mit 1 *g* Aluminiumpulver, so erhält man nach dem Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Eisessig das Diacetylanthrahydrochinon in Form schöner Nadeln, die bei 260° unter Dunkelfärbung schmelzen.

Analog wurde das Dibenzoylanthrahydrochinon dargestellt. Schmelzpunkt 292°.

Reduziert man 1,5-Dichloranthrachinon nach der angegebenen Weise, so erhält man das Diacetyl-1,5-dichloranthrahydrochinon. Orangegelbe, bei 249° schmelzende Nadeln aus Eisessig.

4·824 *mg* gaben 3·808 *mg* AgCl.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{14}H_6Cl_2O_2(C_2H_3O)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl ..... | 19·5 | 19·5 |

Setzt man der Reduktionsflüssigkeit keine Essigsäure zu und verdünnt man das Gemisch erst dann, wenn die auftretende blaue Färbung wieder verschwunden ist, so erhält man das 1,5-Dichloranthron. Gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmelzpunkt 178 bis 180°.

4·712 *mg* gaben 5·160 *mg* AgCl.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{14}H_8Cl_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl ..... | 26·98 | 27·09 |

Es sei bemerkt, daß es nicht gelang, das 1·5-Dichloranthrachinon nach der Methode von Liebermann und Gimbel[1] mit Zinn und Salzsäure in essigsaurer Lösung zu reduzieren.

Liebermann hat durch Reduktion von Anthrachinonsulfosäuren und Derivaten derselben mit Zinn und Salzsäure

[1] B. *20*, 1854 (1887).

Anthranolsulfosäuren dargestellt.[1] Reduziert man Anthrachinonsulfosäuren in der oben angegebenen Weise, so erhält man leicht die bisher unbekannten Sulfosäuren des Anthrahydrochinons in Form ihrer Acylderivate.

Man reduziert in gewöhnlicher Weise, vermeidet aber bei der Verdünnung einen allzu großen Überschuß von Wasser. Durch Aussalzen der Filtrate mit viel Kochsalz erhält man die Natriumsalze der betreffenden Sulfosäuren. Die Ausbeuten sind hier etwas geringer, da die Salze in Wasser leicht löslich sind. Mit Zink und Lauge geben die erwähnten Salze keine Färbung mehr. Kocht man ihre wässerige Lösung mit starker Lauge, so tritt Verseifung ein und man erhält die rote Lösung der Anthrahydrochinonderivate. Gereinigt wurden die Salze durch Umkrystallisieren aus Wasser.

Diacetylanthrahydrochinon-1-sulfosaures Natrium, hellgelbe Blättchen.

4·908 *mg* gaben 9·72 *mg* $CO_2$, 1·36 *mg* $H_2O$, 0·922 *mg* $Na_2SO_4$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{14}H_7SO_5Na(C_2H_3O)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 54·7 | 54·0 |
| H ..... | 3·1 | 3·1 |
| Na ..... | 5·8 | 6·1 |

Dibenzoylanthrahydrochinon-1-sulfosaures Natrium: graue Blättchen, die etwas schwerer löslich sind als das Acetylderivat.

5·311 *mg* gaben 12·49 *mg* $CO_2$, 1·61 *mg* $H_2O$, 0·712 *mg* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{14}H_7SO_5Na(C_7H_5O)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 64·6 | 64·1 |
| H ..... | 3·3 | 3·4 |
| Na ..... | 4·4 | 4·4 |

[1] Berl. Ber., *43*, 1007 (1910).

Diacetylanthrahydrochinon-2-sulfosaures Natrium: hellgelbe Kryställchen.

5·111 *mg* gaben 10·19 *mg* $CO_2$, 1·47 *mg* $H_2O$, 0·98 *mg* $Na_2SO_4$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{14}H_7SO_5Na(C_2H_3O)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 54·7 | 54·4 |
| H ..... | 3·1 | 3·2 |
| Na ..... | 5·8 | 6·4 |

Dibenzoylanthrahydrochinon-2-sulfosaures Natrium: hellgraue Blättchen.

5·210 *mg* gaben 12·21 *mg* $CO_2$, 1·55 *mg* $H_2O$, 0·704 $Na_2SO_4$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{14}H_7SO_5Na(C_7H_5O)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 64·6 | 63·9 |
| H ..... | 3·3 | 3·3 |
| Na ..... | 4·4 | 4·4 |

## Reduktion von Benzophenon.

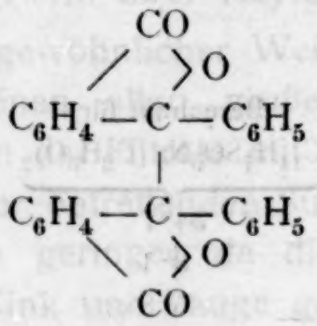
Das in gewöhnlicher Weise dargestellte Reduktionsprodukt wird durch Ausschütteln mit Äther vom unverändert gebliebenen Benzophenon befreit. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt der restliche Teil bei 178°. Das Reaktionsprodukt war identisch mit dem von Körner und Zincke[1] dargestellten β-Pinakolin. Ein Gemisch unseres Produktes und von nach Körner und Zincke dargestelltem Pinakon zeigte keine Depression des Mischungsschmelzpunktes. Zwischenprodukte der Reaktion konnten wir nicht erhalten, auch als wir um etwa entstandene labile Hydroxylderivate durch Veresterung zu schützen, Eisessig zusetzten.

---

[1] Berl. Ber., *10*, 1473 (1877); *11*, 65, 1396 (1878).

## Reduktion der Benzoylbenzoesäure.

Als Reduktionsprodukt erhielten wir das Lakton der Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure:



Schmelzpunkt 265°. Die Bildung des Dilaktons verläuft quantitativ. Ein Gemisch unseres Produktes mit einem nach Ullmann[1] aus Benzoylbenzoesäure mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellten ergab keine Depression des Schmelzpunktes. Auch die Spaltung unseres Präparats mit Alkalien verläuft genau so, wie es Ullmann für das Dilakton angibt.

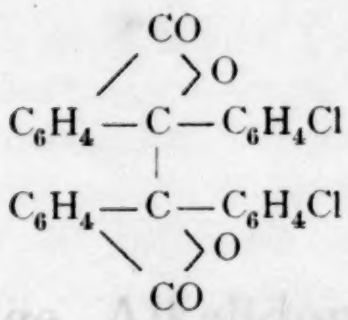
Die entstandene Benzoylbenzoesäure und das Phenylphtalid wurden isoliert und identifiziert.

## Verhalten des Dilaktons gegen Schwefelsäure.

Erhitzt man das Dilakton mit der zehnfachen Menge 20prozentigem Oleum 3 Stunden im Ölbad auf 180°, so erhält man eine dunkelrote Lösung, die mit Wasser verdünnt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit Kochsalz ausgesalzen, erwies sich als Anthrachinonderivat und ließ sich durch Behandeln mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium nach dem D. R. P. 205105 in β-Chloranthrachinon überführen. Dieses konnte durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt als solches identifiziert werden. Bei der Sulfurierung des Dilaktons erhält man also β-Anthrachinonsulfosäure.

Reduziert man Parachlorbenzoylbenzoesäure in analoger Weise, so erhält man ebenfalls das entsprechende Dilakton. Es krystallisiert aus Eisessig, in dem es in der Hitze leicht löslich ist, in weißen Nadeln, die bei 247° schmelzen.

[1] Annalen, *291*, 17 (1896).



0·1870 *g* gaben 0·4724 *g* $CO_2$ und 0·0618 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C..... | 69·2 | 68·9 |
| H..... | 3·3 | 3·7 |

# Über einige Alkalidoppelfluoride vierwertiger Elemente

Von

Anton Skrabal und Josef Gruber

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1916)

Im folgenden ist die Darstellung und Analyse von Doppelfluoriden der vierwertigen Elemente Zinn, Blei und Germanium einerseits und der Alkalimetalle Caesium und Rubidium andrerseits beschrieben. Sie entsprechen alle der Formel $R_2M^{IV}F_6$ und gehören in die große Klasse der Halogenosalze (A. Werner), über welche eine sehr umfangreiche Literatur vorliegt.[1]

## Caesiumstannifluorid (Caesiumhexafluorostanneat).[2]

0·5 *g* Zinnmetall wurden in kalter, konzentrierter Salzsäure gelöst, das gebildete Stannosalz mit Bromwasser zu Stannisalz oxydiert und das Zinn mit Ammoniak als α-Zinnsäure gefällt. Die Fällung wurde zuerst durch Dekantation, dann auf dem in einem Hartgummitrichter befindlichen Filter mit kaltem

[1] Übersichtliche Darstellungen speziell über Fluorosalze siehe bei H. v. Helmot, Zeitschr. für anorgan. Chemie, *3* (1893), 115; P. Pfeiffer, ebenda, *31* (1902), 191; H. L. Wells, Amer. Chem. Journ., *26* (1901), 389; P. Barteczko, Dissertation, Bern 1909; F. Ephraim und P. Barteczko, Zeitschr. f. anorgan. Chem., *61* (1909), 258.

[2] Die eingeklammerte Benennung entspricht der von Werner vorgeschlagenen Bezeichnungsweise. Vgl. A. Werner, Neuere Anschauungen in der anorgan. Chemie, 3. Aufl., Braunschweig 1913.

Wasser gewaschen und sodann durch wiederholtes Aufgießen von warmer, reinster, 40prozentiger Flußsäure in einer Platinschale gelöst. Nach Zugabe von ungefähr 3 *g* in etwas Wasser gelöstem Caesiumcarbonat wurde zur Krystallisation, die nach einigen Tagen erfolgte, hingestellt. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser abgespült, mit Alkohol und mit Äther nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

Zur Analyse wurde eine Probe im Platintiegel in verdünnter Salzsäure gelöst und in die Lösung durch ein Platinrohr Schwefelwasserstoff geleitet. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde eingedampft, mit Schwefelsäure abgeraucht und unter Zusatz von festem Ammoncarbonat geglüht. Nach dem Aufnehmen mit Wasser zeigte sich das Vorhandensein von Metazinnsäure, welche abfiltriert, zusammen mit dem Schwefelzinn geglüht und als $SnO_2$ gewogen wurde. Im Filtrat der Metazinnsäure wurde das Caesium nach der üblichen Methode als $Cs_2SO_4$ bestimmt und gewogen.

0·2458 *g* Substanz ergaben 0·0742 *g* $SnO_2$ und 0·1776 *g* $Cs_2SO_4$.

Hieraus folgt:

| | Gefunden | Berechnet für $Cs_2SnF_6$ |
|---|---|---|
| Sn..... | 23·79% | 23·87% |
| Cs..... | 53·02 | 53·27 |

**Rubidiumstannifluorid (Rubidiumhexafluorostanneat).**

Die Darstellung wurde genau wie die des Caesiumsalzes durchgeführt. Beim Zusammengießen der Komponenten trat sofort ein gallertartiger Niederschlag auf, welcher nach einigen Tagen in Berührung mit seiner Mutterlauge in Krystallform überging.

Weil die Wahrnehmungen beim Caesiumsalz dafür sprachen, daß die Salze in bezug auf Zinn weitgehend komplex sind, wurde diesmal bei der Analyse anders vorgegangen. Die Probe wurde mit verdünnter Schwefelsäure am Wasserbade eingedampft, der Rückstand abgeraucht und bis zur Gewichtskonstanz mit festem Ammoncarbonat geglüht. Der aus $SnO_2$ und $Rb_2SO_4$ bestehende Rückstand wurde gewogen und hernach durch Lösung und Filtration getrennt.

0·2050 *g* Substanz ergaben auf diese Weise 0·2120 *g* $SnO_2+Rb_2SO_4$ und nach der Trennung 0·0750 *g* $SnO_2$ und 0·1346 *g* $Rb_2SO_4$.

| Hieraus folgt: | Gefunden | Berechnet für $Rb_2SnF_6$ |
|---|---|---|
| Sn ..... | 28·83 % | 29·46 % |
| Rb ..... | 42·03 | 42·31 |
| $(SnO_2+Rb_2SO_4)$ | 103·4 | 103·5 |

## Caesiumplumbifluorid (Caesiumhexafluoroplumbeat).

Als Ausgangsmaterial diente das Plumbiacetat. Zu seiner Darstellung wurde Mennige in überschüssigem Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst, wobei sich etwas Bleisuperoxyd bildete, und die Lösung unter der Wasserleitung bis zur Bildung der Krystallnadeln von Plumbiacetat gekühlt. Letztere ließen sich durch Schlemmen mit kaltem Eisessig vom Bleisuperoxyd trennen, worauf sie durch Absaugen, Pressen zwischen Filterpapier von anhaftendem Eisessig befreit und im Exsikkator getrocknet wurden.

Sodann wurde 1 *g* Plumbiacetat in kalter Flußsäure gelöst und mit einer Lösung von 1·5 *g* Caesiumcarbonat in Flußsäure versetzt. Nach einigen Tagen trat Krystallisation ein.

Die Krystalle wurden nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig und Trocknen zwischen Filtrierpapier im Exsikkator aufbewahrt. An der feuchten Luft erleiden sie nach wenigen Minuten eine oberflächliche Zersetzung, wobei sie sich bräunen. Beim Aufbewahren in Glasgefäßen wurden letztere angeätzt.

Zur Analyse wurde eine Probe mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Ammoncarbonat bis zur Gewichtskonstanz geglüht und die Summe aus Bleisulfat und Caesiumsulfat durch Wägung bestimmt. Hierauf wurde die Trennung vorgenommen und beide Sulfate für sich gewogen.

0·2964 *g* Substanz ergaben derart 0·3360 *g* $PbSO_4+Cs_2SO_4$, 0·1534 *g* $PbSO_4$ und 0·1828 *g* $Cs_2SO_4$. Hieraus folgt:

| | Gefunden | Berechnet für $Cs_2PbF_6$ |
|---|---|---|
| $(PbSO_4+Cs_2SO_4)$. | 113·3 % | 113·3 % |
| Pb ..... | 35·35 | 35·30 |
| Cs..... | 45·26 | 45·27 |

**Rubidiumplumbifluorid (Rubidiumhexafluoroplumbeat).**

Darstellung und Analyse geschah in analoger Weise wie beim Caesiumsalz.

0·4340 *g* Substanz ergaben bei der Analyse 0·5032 *g* des Sulfatgemisches, 0·2718 *g* $PbSO_4$ und 0·2334 *g* $Rb_2SO_4$.

Hieraus folgt:

| | Gefunden | berechnet für $Rb_2PbF_6$ |
|---|---|---|
| ($PbSO_4$+$Rb_2SO_4$). | 115·9% | 115·8% |
| Pb..... | 42·78 | 42·10 |
| Rb..... | 34·42 | 34·73 |

**Caesiumgermaniumfluorid (Caesiumhexafluorogermaneat).**

Als Ausgangsmaterial diente regulinisches Germanium, das vorerst in $GeO_2$ überzuführen war. Versuche, die Überführung durch Erhitzung des gepulverten Metalls im Sauerstoffstrom oder durch Behandlung mit Salpetersäure zu bewerkstelligen, schlugen fehl. Das Metall wurde auf diese Weise nur an der Oberfläche verändert. Diese große Widerstandsfähigkeit des Metalles steht im Einklang mit den bezüglichen Beobachtungen von Cl. Winkler.

Erst die Versuche, das Germanium auf dem Umweg über das Sulfid in das Oxyd überzuführen, führten zum Ziele. Das zerkleinerte Metall wurde mit Schwefel vermischt in ein Verbrennungsrohr gebracht und im Kohlendioxydstrom erwärmt. An einer Stelle eingeleitet, schreitet die Reaktion durch die ganze Masse unter Erglühen weiter. Das Reaktionsprodukt wurde sodann auf einen Porzellantiegeldeckel gebracht und der noch vorhandene Schwefel durch Glühen entfernt, worauf der Rückstand mit Salpetersäure benetzt, getrocknet und verglüht wurde. Das erhaltene grauweiße Pulver ließ beim Drücken oder Reiben mit einem Glasstab ein deutliches Knirschen vernehmen. In 20prozentiger Flußsäure löste es sich bis auf einen geringen Rückstand, welcher durch Filtration entfernt wurde, leicht und unter leisem Zischen auf. Diese Lösung wurde sodann mit der Lösung des Caesiumfluorids versetzt, wobei sie zunächst klar blieb, beim Kratzen der Tiegelwände

mit einem Platinstab aber einen schweren, krystallinen Niederschlag ausfallen ließ.

Nach mehrtägigem Stehen wurde der Niederschlag über einem Filter mit Platinkonus filtriert, zunächst mit einigen Tropfen eiskaltem Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Im Hinblick auf die geringen Materialmengen haben wir die Analyse auf die Bestimmung der Summe $GeO_2+Cs_2SO_4$ beschränkt. Die Analysenprobe wurde im Platintiegel mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft, verraucht und mit Ammoncarbonat bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0·1057 *g* Substanz ergaben derart 0·1084 *g* $GeO_2+Cs_2SO_4$ oder 102·6%, gegen 103·1% berechnet für $Cs_2GeF_6$.

**Rubidiumgermaniumfluorid (Rubidiumhexafluorogermaneat).**

Die Darstellung erfolgte analog der des Caesiumsalzes. Beim Zusammengießen der beiden Komponenten des Doppelsalzes entstand sofort die Fällung.

0·0576 *g* Substanz ergaben 0·0596 *g* $GeO_2+Rb_2SO_4$ oder 103·5%, gegen 103·9% berechnet für $Rb_2GeF_6$.

Beide Salze der Germaniumfluorwasserstoffsäure sind in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren schwer, leichter in der Wärme löslich.

---

Herr Prof. Dr. R. Scharizer hatte die große Freundlichkeit, die Salze krystallographisch zu untersuchen. Von ihm rühren folgende Angaben:

Caesiumstannifluorid. Hexagonale Krystalle, die nur Kombinationen des Prismas $\{10\bar{1}0\}$ und der Basis $\{0001\}$ sind. Optisch einachsig negativ. Tafelförmig nach $\{0001\}$. Genaue Winkelmessungen waren wegen der schlechten Ausbildung der Krystalle unmöglich.

Rubidiumstannifluorid. Hexagonale Tafeln, Kombination $\{10\bar{1}0\}\{0001\}$ ohne anderweitige Flächenandeutungen. Optisch einachsig negativ. Auch hier erlaubte die schlechte Ausbildung der Krystalle keine genauen Winkelmessungen.

Caesiumplumbifluorid. Rhomboedrisch. $a:c = 0{\cdot}7855$, berechnet aus $\{20\bar{2}1\}:\{01\bar{1}0\} = 64° 2'$. Hexagonale, optisch negative Tafeln.

Rubidiumplumbifluorid. Rhomboedrisch, optisch einachsig negativ. $a:c = 0{\cdot}7884$, berechnet aus $\{10\bar{1}0\}:\{10\bar{1}1\} = 48° 3'$.

Caesiumgermaniumfluorid. Kleine, isotrope Krystalle. Kombination von $\{100\}$ und $\{111\}$.

Die Krystalle haben mit Ausnahme von $Cs_2GeF_6$ alle die Tracht einer tafelartig entwickelten sechsseitigen Säule.

# Das Schmelzdiagramm des Systems Dimethyloxalat—Wasser

Von

Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1916)

Gelegentlich der in der vorausgehenden Arbeit niedergelegten kinetischen Untersuchung über die Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters erschien die Kenntnis der Löslichkeit dieses Esters in Wasser wünschenswert. Da ich entsprechende Angaben in der Literatur nicht vorfand, habe ich die Gleichgewichte fest—flüssig nach den bekannten Methoden der thermischen Analyse[1] untersucht. Das Ergebnis ist in nachstehender Tabelle kurz mitgeteilt.

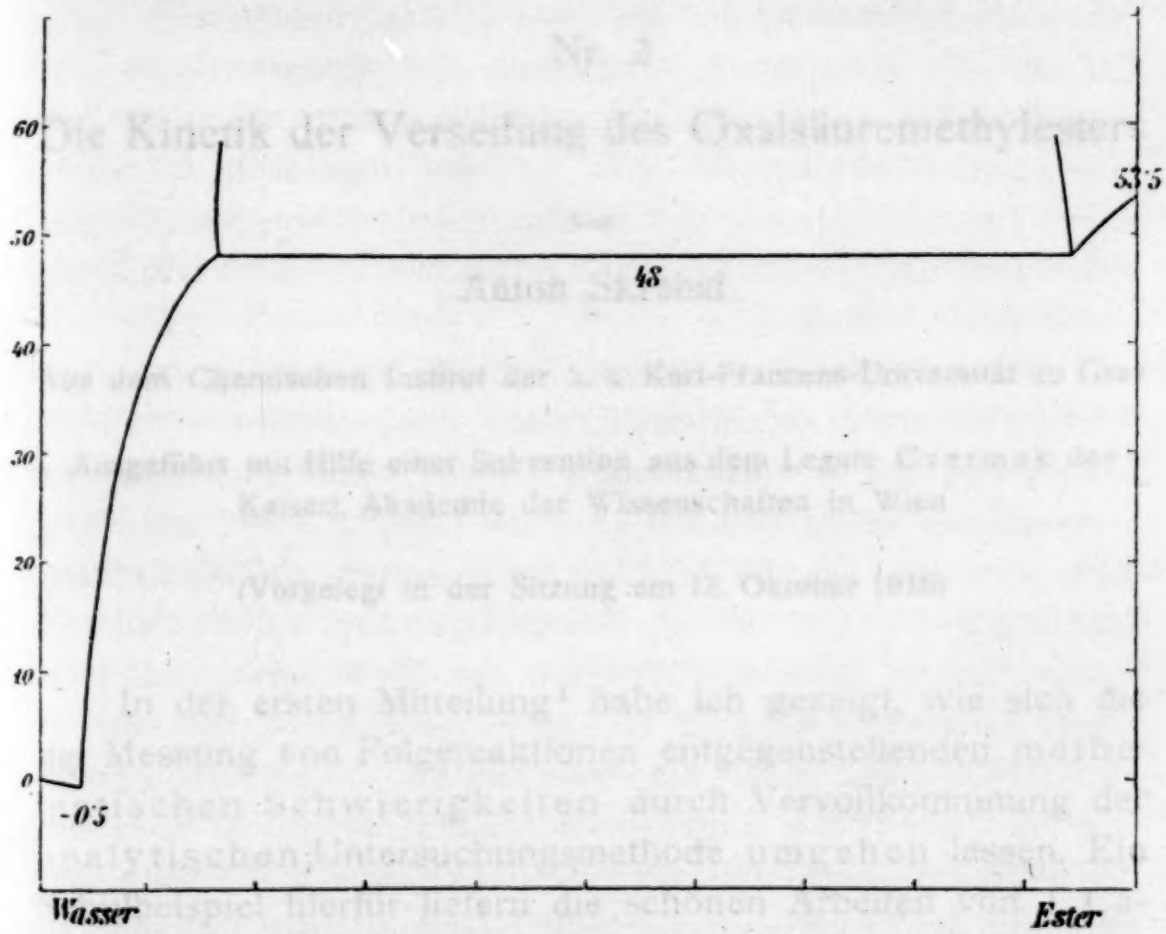
| Gewicht der Mischung | Gewichtsprozente Ester | Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| 8·318 | 100·0 | 53·5 | Schmelze homogen |
| 8·518 | 97·7 | 50·5 | |
| 8·918 | 93·3 | 48·0 | Entmischung der Schmelze bei 55° |

[1] Siehe z. B. R. Kremann, Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. Stuttgart 1909.

| Gewicht der Mischung | Gewichtsprozente Ester | Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| 10·918 | 76·2 | 48·0 | Schmelze zweiphasig |
| 12·918 | 64·4 | 48·0 | |
| 17·918 | 46·5 | 48·0 | |
| 22·918 | 36·3 | 48·0 | |
| 27·918 | 29·8 | 48·0 | |
| 13·002 | 23·1 | 48·0 | Schmelze zweiphasig |
| 15·002 | 19·2 | 48·0 | |
| 17·002 | 17·7 | 48·0 | |
| 19·002 | 15·8 | 44·5 | Lösung homogen |
| 21·002 | 12·5 | 38·0 | |
| 18·002 | 16·7 | 48·0 | Lösung homogen |
| 23·002 | 13·0 | 41·5 | |
| 28·002 | 10·7 | 36·0 | |
| 11·000 | 9·1 | 37·0 | Lösung homogen |
| 16·000 | 6·3 | 15·5 | |
| 16·056 | 6·6 | 21·5 | Lösung homogen. Sekundärer, eutektischer Haltepunkt bei —0·5 |
| 21·056 | 5·0 | 9·5 | |
| 26·056 | 4·1 | 1·5 | |

Zu den gefundenen Zahlen ist folgendes zu bemerken: Die Verseifung des Esters durch Wasser erfolgt mit einer solchen Geschwindigkeit, daß sie nicht mehr vernachlässigt werden kann. Sie bedingt, daß die Gleichgewichtstemperaturen fest—flüssig wesentlich und um so erheblicher zu tief gefunden werden, je älter die Lösung und je weiter damit die Verseifung vorgeschritten ist. Durch die teilweise Verseifung des Esters ist der tatsächliche Prozentgehalt an letzterem geringer als der aus den Einwägen sich berechnende und die gefundenen Gleichgewichtstemperaturen bedeuten demgemäß äußere Grenzpunkte, oberhalb welcher das Zustandsfeld

der homogenen Lösung (Schmelze), beziehungsweise der beiden flüssigen Schichten zu liegen kommt. Diese Grenzpunkte sind ihrer Lage nach von der Vorgeschichte der Lösung, aus welcher Krystallisation erfolgte, abhängig und liegen den wahren Gleichgewichtspunkten um so näher, je jünger die Lösung und je tiefer die Temperatur während ihrer Vorbehandlung gewesen ist.




Die im Zustandsdiagramm (siehe die Figur) eingezeichneten Gleichgewichtskurven fest—flüssig wurden durch Verbindung der dem Flüssigkeitsfelde zunächst gelegenen Punkte erhalten. Das Schmelzdiagramm läßt folgendes erkennen:

Dimethyloxalat und Wasser sind im flüssigen Zustande begrenzt ineinander löslich.

Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 53·5°. Durch Wasserzusatz wird er bis auf 48° herabgedrückt, bei welcher Temperatur aus der entmischten Schmelze der Ester auskrystallisiert.

Das Eutektikum Wasser—Ester schmilzt bei —0·5° und entspricht 4% Ester.

Die Mischungslücke im Flüssigkeitsfelde ist eine sehr ausgedehnte und reicht bei 48° von ungefähr 16 bis 94% Ester. Bis 60° verringert sich ihr Bereich nur unwesentlich. Bei höherer Temperatur konnten die Grenzen der Mischungslücke nicht festgestellt werden, weil der Ester mit zunehmender Temperatur nicht nur rasch verseift, sondern auch unter lebhafter Gasentwicklung zerfällt.

# Zur Kenntnis der Folgereaktionen

## Nr. 2

## Die Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters

Von

Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

Ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus dem Legate Czermak der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1916)

In der ersten Mitteilung[1] habe ich gezeigt, wie sich die der Messung von Folgereaktionen entgegenstellenden mathematischen Schwierigkeiten durch Vervollkommnung der analytischen Untersuchungsmethode umgehen lassen. Ein Schulbeispiel hierfür liefern die schönen Arbeiten von J. Cavalier[2] über Darstellung, Analyse und Kinetik der Verseifung der Phosphorsäureester.[3]

Im Falle des Auftretens nur eines Zwischenstoffes werden die mathematischen Schwierigkeiten vollkommen ausgeschaltet, wenn von den veränderlichen Konzentrationen zwei voneinander unabhängige durch Analyse sich ermitteln lassen, was damit zusammenhängt, daß sich alle veränderlichen

---

[1] Monatshefte für Chemie, *37* (1916), 137.

[2] J. Cavalier, Compt. rend. *118* (1894), 1275; *121* (1895), 69; *124* (1897), 91; *126* (1898), 1142 und 1214; *127* (1898), 60 und 114. — Annales de chimie et de physique [7] *18* (1899), 449, insbesondere 485 ff.

[3] Die Bemerkung von Jul. Meyer (Zeitschr. f. physik. Chem., *66* [1909], 81), wonach die Untersuchungen von Cavalier ohne bedeutsames Resultat sind, erscheint mir keineswegs gerechtfertigt.

Konzentrationen als Funktion zweier unabhängiger Variabler (gewöhnlich mit $x$ und $y$ bezeichnet) darstellen. Auf der Suche nach solchen Folgereaktionen stieß ich auf die Verseifung der Oxalsäureester. Die eine der erforderlichen Konzentrationen ergibt sich hier aus dem Säure-, beziehungsweise Alkalititer des Reaktionsgemisches. Die andere analysierbare Konzentration ist die der Oxalsäure, welche sich durch Fällung als Calciumsalz, Filtration des Niederschlages und Titration der Oxalsäure des Calciumoxalats mittels Permanganats bestimmen läßt. Ad hoc angestellte Versuche haben nämlich ergeben, daß in dem Gemisch von Neutralester, Estersäure und Oxalsäure nur die letztere als schwerlösliches Calciumsalz fällbar ist.

Das Analysenverfahren besteht alsdann in der Ausführung folgender Operationen. Nach Austitration des (zu einer bestimmten Zeit $t$) vorhandenen Alkalis, beziehungsweise der vorhandenen Säure versetzt man die Lösung sofort mit einem Puffergemisch, das die Azidität der letzteren auf die Größenordnung $[H^{\cdot}] = 10^{-5}$ bringt, fällt die Oxalsäure mittels Calciumsalzes, filtriert nach dem Absitzen den Niederschlag mit Hilfe einer Saugvorrichtung (z. B. des Goochtiegels), löst ihn in Mineralsäure und titriert die Oxalsäure mit Kaliumpermanganat. Die bei der Fällung angewandte Azidität entspricht einerseits der vollkommenen Fällbarkeit der Oxalsäure, andrerseits dem Minimum der Verseifungsgeschwindigkeit der noch vorhandenen Estersäure, welches Minimum sich bekanntlich[1] mit Hilfe der Gleichung

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{k \frac{k_a}{k_s}},$$

wo $k$ die Wasserkonstante, $k_a$ die Konstante der alkalischen und $k_s$ die der sauren Verseifung der Estersäure bedeuten, berechnet. Die Werte von $k_a$ und $k_s$ wurden zu diesem Zwecke vornächst aus der Kinetik der Estersäure ermittelt. Sowohl durch Rechnung als auch durch den Versuch läßt sich feststellen, daß bei dieser Azidität von $10^{-5}$ die Nachbildung von

---

[1] Vgl. u. a. J. J. A. Wijs, Zeitschr. f. physik. Chem., *11* (1893), 492, und *12* (1893), 514.

Oxalsäure während der zur Fällung der vorhandenen Oxalsäure erforderlichen Zeit zu keinem merklichen Betrage stattfindet. Aus dem Säuretiter, beziehungsweise Alkalititer ergibt sich die Summe $x+y$, aus dem Permanganatverbrauch das $y$, woraus sich die übrigen laufenden Konzentrationen (Neutralester, Estersäure) ermitteln lassen.[1]

Während der Durchführung der kinetischen Messungen hat sich nun ergeben, daß die eben geschilderte Analysenmethode in dem speziellen Falle unnotwendig ist und daß man mit der Bestimmung des azidimetrischen Titers allein sein Auskommen findet. Für die Aufgabe der Ermittlung der beiden Konstanten einer einfachen Stufenfolge nach einfachen Rechenansätzen reicht nämlich die Kenntnis der Konzentration eines an beiden Stufenreaktionen teilnehmenden Reaktionspartners aus, wenn entweder die eine der Stufenreaktionen sehr rasch gegenüber der anderen verläuft, oder wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden Stufenreaktionen in dem Verhältnisse 2:1 stehen.[2] Diese beiden Fälle sind nun bei der Oxalsäureesterverseifung verwirklicht, und zwar der erste Fall bei der alkalischen, der zweite bei der sauren Verseifung des Dimethyloxalats.

Die analytische Untersuchung wurde daher wie üblich auf die Bestimmung des azidimetrischen Titers beschränkt. Sie stieß jedoch auf unvorhergesehene experimentelle Schwierigkeiten, die im folgenden gelegen sind. Von den vier in Betracht kommenden Reaktionen — Verseifung nach der ersten und zweiten Stufe in saurer und alkalischer Lösung — liegt die alkalische Verseifung der Estersäure, beziehungsweise des Estersalzes infolge der Raschheit des Verlaufes hart an der Grenze der Meßbarkeit. Die alkalische Ver-

---

[1] Vgl. die erste Mitteilung.

[2] Handelt es sich um den Nachweis, ob das Konstantenverhältnis 2:1 genau oder nur annähernd erfüllt ist, oder wird das einfache Stufenschema durch Nebenvorgänge (z. B. autokatalytische Beschleunigung der Verseifung durch die entstehende Säure) getrübt, so leistet nichtsdestoweniger die vervollkommnete analytische Untersuchung sehr viel mehr als die gewöhnliche. Ich möchte mir vorbehalten, im Zusammenhang mit der Oxalsäureesterverseifung hierauf noch einmal zurückzukommen.

seifung des Neutralesters nach der ersten Stufe erfolgt aber ungefähr zehntausendmal rascher als die ohnehin schon sehr rasche Verseifung des Estersalzes. In einer Lösung von Alkali- oder Barytlauge von gutdefinierter Hydroxylionkonzentration verläuft die Verseifung des ersten Alkyls des Neutralesters momentan. Diese Reaktion geht derart rasch vor sich, daß sie auch die Messung der sauren Verseifung des Neutralesters nach der üblichen Titrationsmethode unmöglich macht, indem sowohl das bei Ausführung der Säuretitration an der Einlaufstelle zeitweise vorherrschende Alkali der Maßflüssigkeit, als auch der zur Erzielung des Endpunktes der Titration notwendige geringe Alkaliüberschuß sofort zur alkalischen Verseifung des noch vorhandenen Neutralesters verbraucht werden. Mit der raschen alkalischen Verseifung des Neutralesters nach der ersten Stufe hängt es ferner zusammen, daß sich letzterer mit Alkali und Phenolphtalein als Indikator wie eine freie einbasische Säure titrieren läßt. Von den vier in Betracht kommenden Reaktionen läßt sich daher nur eine — die saure Verseifung der Estersäure — nach der üblichen Methode der Untersuchung von Verseifungsgeschwindigkeiten messen.

An diesen nicht unerheblichen analytischen Schwierigkeiten sind alle bisher angestellten Versuche der Messung der Reaktion mehr oder weniger gescheitert. A. Quartaroli[1] hat Dimethyloxalat alkalisch verseift und den Vorgang als Stufenreaktion erkannt. Aus seinen Versuchen mit Natron ergibt sich, daß das erste Methyl so gut wie momentan, das zweite sehr rasch verseift wird. Zur Verringerung der Geschwindigkeit hat er zum Ammoniak gegriffen und ist damit glücklich in der »mathematischen Sackgasse« gelandet. In den Schlußworten seiner Abhandlung stellt er es in Frage, ob es im Hinblick auf die rechnerischen und experimentellen Schwierigkeiten überhaupt gelingen wird, die Werte der Konstanten der beiden Stufen zu ermitteln.

Sowohl der Stufenverlauf als auch die Größe des Verhältnisses $k_1 : k_2$ und der hohe Wert von $k_1$ ergeben

[1] Gaz. chim. ital. *33*, I (1903), 497.

sich allein schon aus präparativen Methoden und Befunden. Wie R. Wegscheider[1] betont, folgt ersterer aus der synthetischen Darstellungsmethode von Kaliumäthyloxalat aus Äthyloxalat und alkoholischem Kali nach E. Mitscherlich.[2] Der hohe Wert des Konstantenverhältnisses $k_1 : k_2$ folgt aber mit Notwendigkeit aus der noch zu erwähnenden guten Ausbeute an Estersalz nach der Mitscherlich'schen Methode.[3] Die große Geschwindigkeit endlich, mit welcher die Reaktion dieser Synthese verläuft, sowie die weiter oben erwähnte Möglichkeit der Titration von Neutralester als einbasische Säure sprechen für die Größe von $k_1$. Aufgabe der kinetischen Untersuchung ist es daher lediglich — wie Wegscheider hervorgehoben hat — zu prüfen, ob sich der Reaktionsablauf durch die Annahme der stufenweisen Verseifung restlos darstellen läßt.

Nach Quartaroli hat sich Jul. Meyer[4] bei dem Oxalsäureester »vergeblich bemüht, eine meßbare Verseifung durchzuführen«. »Mit Alkali ist die Zersetzung eine augenblickliche«.[5]

Das Prinzip, nach welchem es mir gelungen ist, die Oxalsäureesterverseifung zu messen, und das selbstredend bei allen rasch verlaufenden säure- und alkaliempfindlichen Reaktionen, deren Fortschritt an der Titeränderung zu messen ist, anwendbar ist,[6] besteht in der Benützung von Puffergemischen mit einer »Reserveazidität«, beziehungsweise »Reservealkalinität« (A. Thiel), die von derselben Größenordnung ist wie der nach der zu messenden Reaktion verschwindende oder entstehende säure-, beziehungsweise alkaliempfindliche Stoff.

---

[1] Monatshefte für Chemie. *36* (1915), 471.

[2] Pogg. Ann. *33* (1834), 332.

[3] Vgl. das Kapitel »Die Ermittlung des Konstantenverhältnisses aus simultanen Konzentrationen« der ersten Mitteilung.

[4] Zeitschr. f. physik. Chem., *67* (1909), 257, insbesondere 301.

[5] Vgl. auch W. Neelmeier, Über die Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren. Dissertation, Halle a. S. 1902, p. 42.

[6] Ich habe vor, nach diesem Prinzip u. a. auch die bekanntlich sehr rasche Verseifung der Ameisensäureester zu messen.

## Die Materialien.

Als Neutralester verwendete ich zu den Verseifungen, die alle in wässeriger Lösung ausgeführt wurden, das oxalsaure Methyl der Firma C. A. F. Kahlbaum.[1]

Die zweite Stufe der Verseifung wurde auch für sich allein gemessen und zu diesem Zwecke die Estersäure in Form ihres Kaliumsalzes dargestellt.

Die Synthese des Kaliummethyloxalats habe ich, analog wie Mitscherlich die des Kaliumäthyloxalats, aus einem Mol Dimethyloxalat durch Verseifung mit nicht ganz einem Mol Kali in methylalkoholischer Lösung durchgeführt. Bei diesem Verfahren ist es von Wesenheit, daß während des Zusammengießens des Reaktionsgemisches eine lokale Anhäufung von Ätzkali und stärkere Erwärmung, in welchen Fällen es zur Bildung von Kaliumoxalat kommt, von dem nur schwer zu trennen ist, vermieden wird. Beides erreicht man durch entsprechende Verdünnung, doch darf man mit letzterer nicht zu weit gehen, weil sonst die Ausbeute an durch Krystallisation gewinnbarem Kaliummethyloxalat zu sehr verringert wird. Von den angestellten Versuchen greife ich den folgenden, die geeignetsten Bedingungen wiedergebenden, heraus.

39 *g* Ätzkali (86·5prozentig) werden in 500 $cm^3$ Methylalkohol »Kahlbaum« gelöst und durch ein Faltenfilter filtriert. Das abgekühlte Filtrat wird allmählich unter Umrühren in eine Lösung von 71 *g* Dimethyloxalat in 300 $cm^3$ Methylalkohol gegossen, wobei die Temperatur nicht über 35° steigt und gegen Ende reichliche Krystallisation erfolgt. Durch Erwärmen wird die Hauptmenge der Krystalle zur Lösung gebracht und letztere zur langsamen Krystallisation hingestellt. Nach dem Abkühlen des Krystallbreis wird abgesaugt, mit etwas Methylalkohol gewaschen und das Produkt im Exsikkator getrocknet. Ausbeute an Kaliummethyloxalat 60 *g* oder 70% der Theorie. Diese durch Krystallisation erzielbare Ausbeute bleibt natürlich hinter der Ausbeute, die aus dem Ver-

---

[1] Über seinen Schmelzpunkt und seine Löslichkeit in Wasser siehe die folgende Abhandlung.

hältnis der Verseifungskonstanten fließt, weit zurück. Tatsächlich werden neben dem Estersalz kaum nachweisbare Mengen von Kaliumoxalat gebildet, was nur dann möglich ist, wenn die Verseifung des ersten Methyls mit sehr viel größerer Geschwindigkeit erfolgt als die des zweiten.

Die Analyse des derart gewonnenen Kaliummethyloxalats ergab 61·20% $K_2SO_4$ gegen 61·31% berechnet.

Das Estersalz stellt Krystallnadeln dar, die in Wasser sehr leicht und außerordentlich rasch löslich sind. In Methylalkohol ist es schwer, leichter in der Hitze löslich.

Zur Bereitung der Pufferlösungen wurden benützt Ammoniumchlorid »zur Analyse«, Kaliumphosphat und Natriumphosphat »zu Enzymstudien nach Sörensen«. Die verwendeten Indikatoren waren solche der Firma Dr. G. Grübler & Co. in Leipzig.

Zur Bereitung der Reaktionsgemische und der Maßflüssigkeiten wurde Wasser verwendet, das in einem großen, innen verzinnten Kupferkolben ausgekocht und unter Natronkalk erkalten gelassen wurde. Die Maßflüssigkeiten, wie Salzsäure, Barytlauge, carbonatfreie Natronlauge und Ammoniak, wurden Titriervorrichtungen entnommen, die gegen außen durch Natronkalkröhrchen geschützt waren. Auf die gleiche Weise waren auch die im Thermostaten befindlichen Reaktionsgemische gegen die Luftkohlensäure abgeschlossen.

### Die saure Verseifung der Estersäure.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von derselben Größenordnung wie die der Mehrzahl der anderen sauren Verseifungen von Carbonsäureestern. Der laufende Säuretiter $T$ — in Grammäquivalenten oder Äqualen pro Liter Reaktionsgemisch angegeben — wurde durch Titration mit zirka 0·1 norm. Barytlauge und Phenolphtalein als Indikator ermittelt. Die Berechnung der Konstante erfolgte nach der Formel für Reaktionen erster Ordnung

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}, \qquad (1)$$

wo die indizierten $x$ und $t$ zwei in der Messungsreihe unmittelbar aufeinanderfolgende Werte der Variablen bedeuten.

Bei allen Versuchen ist die Zeit in Minuten, die variable Konzentration in Molen pro Liter angeführt. Die Temperatur aller Versuche ist 25°. Die Angaben über die Zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsgemisches bedeuten Grammformelgewichte pro Liter. Von den Reaktionsgemischen wurde je 1 *l* hergestellt und bei den ersten zwei Versuchen 50 $cm^3$, beim dritten 10 $cm^3$ jeweilig der Titration unterworfen.

### 1. Versuch.

$0{\cdot}1\ HCl + 0{\cdot}1\ C_2O_4CH_3K.$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $10^4\,k$ (1) |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·1022 | 0·0978 | — |
| 210 | 0·1128 | 0·0872 | 5·45 |
| 500 | 0·1255 | 0·0745 | 5·41 |
| 1290 | 0·1515 | 0·0485 | 5·43 |
| 1910 | 0·1653 | 0·0347 | 5·41 |
| 4170 | 0·1876 | 0·0124 | (4·55) |
| 5920 | 0·1929 | 0·0071 | (3·17) |
| ∞ | 0·1945 | 0·0055 | — |

### 2. Versuch.

$0{\cdot}05\ HCl + 0{\cdot}1\ C_2O_4CH_3K.$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $10^4\,k$ (1) |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·0516 | 0·0984 | — |
| 300 | 0·0598 | 0·0902 | 2·90 |
| 1400 | 0·0845 | 0·0655 | 2·90 |
| 2840 | 0·1071 | 0·0429 | 2·92 |
| 4280 | 0·1212 | 0·0288 | (2·76) |
| 5720 | 0·1303 | 0·0197 | (2·65) |
| ∞ | 0·1457 | 0·0043 | — |

### 3. Versuch.

$0{\cdot}05\ HCl + 0{\cdot}5\ C_2O_4CH_3K.$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $10^4\,k$ (1) |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·0509 | 0·4991 | — |
| 500 | 0·0733 | 0·4767 | 0·921 |
| 1760 | 0·1268 | 0·4232 | 0·944 |
| 5650 | 0·2491 | 0·3009 | (0·877) |
| 12830 | 0·3631 | 0·1869 | (0·622) |

Bei diesem Versuche schied sich gegen Ende der Reaktion saures Oxalat aus. Er wurde daher nicht zu Ende geführt.

Die Koeffizienten zeigen anfangs gute Konstanz, gegen Ende der Reaktion ein deutliches Gefälle. Letzteres ist, wie in vielen ähnlichen Fällen, auf den unvollständigen Ablauf der sauren Verseifung zurückzuführen. Trägt man letzterem derart Rechnung, daß man nur den verseifbaren Anteil des Esters in Rechnung zieht,[1] so hat man für $a-x$ zu setzen $\xi-x$ und erhält

$$k = \text{prop.}\frac{1}{t_2-t_1}\ln\frac{\xi-x_1}{\xi-x_2}, \qquad (2)$$

wo $\xi$ den verseifbaren Anteil des Esters bedeutet. Er ermittelt sich aus der Gleichung $\xi-x=0$ für $t=\infty$. Diese Art der Berechnung entspricht nach dem Ansatze

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)-k_0 x$$

und

$$k(a-\xi) = k_0\xi$$

für $t=\infty$ einer Reaktion erster Ordnung mit Gegenwirkung.

Nimmt man die Gegenreaktion als eine solche zweiter Ordnung[2] an, so hat man

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)-k_0 x^2$$

und

$$k(a-\xi) = k_0\xi^2$$

für $t=\infty$. Dann muß sich

$$k = \text{prop.}\frac{1}{t_2-t_1}\ln\frac{(\xi-x_1)(h-x_2)}{(\xi-x_2)(h-x_1)} \qquad (3)$$

als konstant ergeben. In dieser Formel bedeuten $\xi$ und $h$ die Wurzeln der Gleichung

$$k_0 x^2+k x-k a = 0.$$

---

[1] Vgl. W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [2] *28* (1883), 449.

[2] Vgl. C. M. Guldberg und P. Waage, Journ. f. prakt. Chem. [2] *19* (1879), 69, und W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chem., 2. Aufl., II, 2 (1902), 255.

Die Überprüfung soll an Versuch 2 als Beispiel durchgeführt werden.

| $a-x$ | $\xi-x$ | $x-h$ | $10^4\,k\,(1)$ | $10^4\,k\,(2)$ | $10^4\,k\,(3)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·0984 | 0·0941 | 2·227 | — | — | — |
| 0·0902 | 0·0859 | 2·235 | 2·90 | 3·04 | 3·15 |
| 0·0655 | 0·0612 | 2·260 | 2·90 | 3·08 | 3·17 |
| 0·0429 | 0·0386 | 2·282 | 2·92 | 3·20 | 3·26 |
| 0·0288 | 0·0245 | 2·296 | 2·76 | 3·15 | 3·22 |
| 0·0197 | 0·0154 | 2·305 | 2·65 | 3·22 | 3·22 |
| 0·0043 | 0 | 2·321 | — | — | — |

Die Konstanz von $k\,(2)$ und $k\,(3)$ ist eine hinreichende, um das Gefälle von $k\,(1)$ durch die Gegenwirkung zu erklären. Das genaue Studium der Gegenreaktion, für welches vorliegendes Versuchsmaterial nicht genügen würde, liegt nicht im Rahmen dieser Untersuchung.

Der Vergleich der Konstanten von Versuch 1 und 2 zeigt die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Säurekonzentration.

Bei gleicher Salzsäurekonzentration ist hingegen die Konstante von Versuch 3 wesentlich kleiner als die von Versuch 2. Die Differenz kann durch die Massenwirkung der Estersäureanionen genügend erklärt werden. Nach den bisherigen, bei den symmetrischen Dicarbonsäuren gemachten Erfahrungen[1] ist die Dissoziationskonstante der Estersäure ungefähr halb so groß als die der Oxalsäure nach der ersten Stufe ($3\cdot8\times10^{-2}$). Nimmt man sie also zu $1\cdot9\times10^{-2}$ an und die Salzsäure als vollständig dissoziiert, so berechnet sich für das Konstantenverhältnis beider Versuche 5·9, während 3·15 gefunden wurde, also dieselbe Größenordnung.

In den Reaktionsgemischen verläuft im wesentlichen die Reaktion

$$C_2O_4CH_3' + H_2O = CH_3OH + C_2O_4H',$$

welche durch Wasserstoffion nach der ersten Potenz beschleunigt wird. Für die auf die Säurekonzentration gleich Eins bezogene Reaktionsgeschwindigkeit — sie entspricht der sauren Verseifung des Neutralesters nach der zweiten Reaktionsstufe

[1] Vgl. R. Wegscheider, Monatsh. f. Chem., *23* (1902), 287 und 317.

und soll daher mit ${}_sk_2$ bezeichnet werden — ergibt sich alsdann aus Versuch 2

$${}_sk_2 = 0{\cdot}0058.$$

## Die alkalische Verseifung der Estersäure.

Im Hinblick auf die große Geschwindigkeit dieser Reaktion wurden äquivalente Mengen von Estersalz und Natron in verdünnter Lösung zur Einwirkung gebracht. Um rasches Arbeiten zu ermöglichen, wurden aus dem Reaktionskolben mit Hilfe eines Hebers, der mit einem Quetschhahn verschließbar war, Proben in einen 100 $cm^3$-Kolben fließen gelassen und zur Fixierung des Reaktionsgemisches wurde der Kolbeninhalt in einem Guß in ein Becherglas gebracht, in welchem sich eine abgemessene Säuremenge befand. Der Überschuß an Säure wurde mit 0·01 norm. Ätzbaryt unter Anwendung von Phenolphtalein zurückgemessen. Die Berechnung der Konstante erfolgte nach:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\left\{\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1}\right\}. \qquad (4)$$

4. Versuch.

$0{\cdot}01\ NaOH + 0{\cdot}01\ C_2O_4CH_3K.$

| $t$ | $a-x$ | $k$ (4) |
|---|---|---|
| 0 | 0·01000 | — |
| 1·5 | 0·00418 | 93 |
| 3·5 | 0·00238 | 91 |
| 7·0 | 0·00135 | 92 |

Zur bequemen Messung dieser raschen Reaktion wurde ihr Verlauf in einer Ammoniak-Ammonsalzlösung verfolgt. Er entspricht alsdann der Reaktionsgleichung

$$C_2O_4CH_3' + NH_4OH = C_2O_4'' + NH_4^{\cdot} + CH_3OH,$$

während für die Hydroxylionkonzentration gilt:

$$[OH'] = K\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]},$$

wo $K$ die (scheinbare) Dissoziationskonstante des Ammonhydroxyds bedeutet.

Bezeichnen $a$, $b$, $c$ die Anfangskonzentrationen von Ester, Ammoniak und Ammonsalz, so gilt bei Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Hydroxylionkonzentration

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{(b-x)}{(c+x)}(a-x)$$

oder integriert

$$k = \frac{1}{(t_2-t_1)(b-a)}\left[(a+c)\ln\frac{a-x_1}{a-x_2} - (b+c)\ln\frac{b-x_1}{b-x_2}\right]. \quad (5)$$

Bezeichnet $k_{n(v)}$ die Konstante $n$-ter Ordnung der variablen Konzentration $v$, so kann man Gleichung (5) auch schreiben:

$$k = \frac{a+c}{b-a}k_{1(a-x)} - \frac{b+c}{b-a}k_{1(b-x)}. \quad (5)$$

Für $b = a$ geht Gleichung (5) über in:

$$k = \frac{1}{(t_2-t_1)}\left[(a+c)\left\{\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1}\right\} - \ln\frac{a-x_1}{a-x_2}\right], \quad (6)$$

beziehungsweise

$$k = (a+c)k_{2(a-x)} - k_{1(a-x)}. \quad (6)$$

Endlich geht Gleichung (6) für einen großen Ammonsalzüberschuß über in:

$$k = \frac{c}{(t_2-t_1)}\left\{\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1}\right\}, \quad (7)$$

beziehungsweise

$$k = c\,k_{2(a-x)}. \quad (7)$$

Ein für die Titration von Ammoniak neben Oxalaten geeigneter Indikator muß ein Umschlagsniveau besitzen, das der Azidität einer Lösung von »neutralem« Oxalat neben »neutralem« Ammonsalz entspricht. Da die Oxalsäure nach der zweiten Dissoziationsstufe (Konstante $4{\cdot}9\times10^{-5}$) als Säure ungefähr ebenso stark ist als das Ammoniak als Base (Konstante $1{\cdot}8\times10^{-5}$), Mineralsäure und die Oxalsäure nach der ersten Stufe als Säuren aber stärker sind als Am-

moniak als Base, so kommen für die Titration Indikatoren in Betracht, die im Sauren ihren Umschlag besitzen, also vom Charakter des Methylorange sind. Zur empirischen Aufsuchung eines geeigneten, einen entsprechend scharfen Umschlag zeigenden Indikators wurden Lösungen von Natriumoxalat und Ammonchlorid von der ungefähren Konzentration der Lösungen der Zeitversuche mit dem zu prüfenden Indikator angefärbt und zugesehen, ob derselbe auf Zugabe von 1 bis 2 Tropfen Zehntelsäure, beziehungsweise Zehntellauge anspricht. Von den untersuchten Indikatoren erwiesen sich zwei als ungefähr gleich gut verwendbar, nämlich das Hämatein und das Alizarin, welche bei der in Betracht kommenden Säurestufe und bei der Titration von der sauren nach der alkalischen Seite von Gelb nach Lila scharf umschlagen.

Die Versuche 5 und 6 wurden nach diesem Analysenverfahren durchgeführt. Dem Reaktionsgemisch, von welchem 1 *l* hergestellt wurde, wurden Proben von 100 $cm^3$ entnommen und diese zur Fixierzeit in eine gemessene Menge Salzsäure gegossen. Der Überschuß an Säure wurde mit Zehntelbaryt zurückgemessen. Bei Versuch 5 wurde Alizarin, bei Versuch 6 Hämatein als Indikator benützt und der Äquivalenzpunkt als erreicht angesehen, wenn die Lösung einen Lilafarbton angenommen hatte.

Bei Versuch 5 sind Ammoniak und Ester in äquivalenten Mengen vorhanden. Der laufende Ammoniaktiter $T$ entspricht daher $a-x = b-x$. Bei Versuch 6 ist Ammoniak gegenüber dem Ester im Überschuß zugegen. Letzterer beträgt in den Konzentrationseinheiten 0·1. Es ist daher $b-x = T$ und $a-x = T-0{\cdot}1$.

Gewöhnlich bestimmt man bei alkalischen Esterverseifungen den Überschuß des einen oder des anderen Stoffes durch Bestimmung des Alkalis, beziehungsweise des Esters nach erfolgter vollständiger Verseifung. Im gegebenen Falle ist dies nicht notwendig, nachdem sich beide Agentien von vornherein sehr genau dosieren lassen, und zwar das Alkali (Ammoniak) durch Titration der zur Erzeugung des Reaktionsgemisches verwendeten Lösung, das Estersalz durch genaue Auswägung.

## 5. Versuch.

$0{\cdot}1\,NH_4Cl + 0{\cdot}1\,NH_4OH + 0{\cdot}1\,C_2O_4CH_3K.$

| $t$ | $a-x$ | $10^2 k$ (6) |
|---|---|---|
| 0 | 0·09765 | — |
| 20 | 0·08389 | 0·92 |
| 50 | 0·07083 | 0·91 |
| 90 | 0·05918 | 0·94 |
| 160 | 0·04654 | 0·97 |
| 260 | 0·03622 | 0·97 |
| 1130 | 0·01362 | 0·94 |

## 6. Versuch.

$0{\cdot}2\,NH_4Cl + 0{\cdot}2\,NH_4OH + 0{\cdot}1\,C_2O_4CH_3K.$

| $t$ | $b-x$ | $a-x$ | $10^2 k$ (5) |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·1965 | 0·09649 | — |
| 20 | 0·1752 | 0·07515 | 1·45 |
| 40 | 0·1610 | 0·06104 | 1·43 |
| 60 | 0·1506 | 0·05058 | 1·48 |
| 100 | 0·1366 | 0·03661 | 1·45 |
| 160 | 0·1243 | 0·02425 | 1·43 |

Die Konstanz der Koeffizienten bei den einzelnen Versuchen beweist die Richtigkeit des Differentialansatzes oder die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit einerseits und Konzentration von Estersalz und Hydroxylion andrerseits. Untereinander stimmen die Versuche 5 und 6 und Versuch 4 weniger gut. So sollen die Werte von $k$ bei Versuch 5 und 6 zusammenfallen, was aber nur beiläufig zutrifft. Vergleicht man die Koeffizienten der Ammoniakversuche mit dem des Laugenversuches 4, so hat man erstere mit der Dissoziationskonstante des Ammoniaks ($1{\cdot}8 \times 10^{-5}$) zu dividieren, wodurch man 500, beziehungsweise 800 erhält, während bei Versuch 4 die Konstante 92 gefunden wurde. Die Werte der Ammoniakversuche erniedrigen sich aber, wenn man die unvollständige Dissoziation des Ammonsalzes berücksichtigt. Andrerseits erhöht sich die Konstante des Versuches 4 etwas, wenn man die Möglichkeit des Einflusses von Kohlensäurespuren, welche bei derart verdünnten Laugen sehr ins Gewicht fallen würden, zugibt. Über diese Einflüsse lagert sich noch der in seiner

Wirkung nicht untersuchte der Neutralsalze.[1] Der Größenordnung nach kann man setzen:

$$_ak_2 = 100.$$

Die Estersäure verseift demnach in alkalischer Lösung einige zehntausendmal so rasch als in saurer.

### Die alkalische Verseifung des Neutralesters.

Dieselbe wurde zunächst wie die der Estersäure in einer Ammoniak-Ammonchloridlösung vorgenommen. Die Titration erfolgte mit Alizarin als Indikator und im übrigen genau so, wie bei der Estersäure beschrieben wurde, nur wurde, entsprechend der geringeren Konzentration des Reaktionsgemisches, an Stelle der Zehntel- eine Hundertelbarytlösung als Titrierflüssigkeit verwendet.

7. Versuch.

$0{\cdot}4\,NH_4Cl + 0{\cdot}01\,NH_4OH + 0{\cdot}01\,C_2O_4(CH_3)_2$.

| $t$ | $a-x$ | $k$ (7) |
|---|---|---|
| 0 | 0·00435 | — |
| 2 | 0·00252 | 33 |
| 7 | 0·00122 | 34 |

Der gemessene Koeffizient entspricht dem der Reaktion

$$C_2O_4(CH_3)_2 + NH_4OH = C_2O_4(CH_3)' + NH_4^{\cdot} + CH_3OH$$

und seine Konstanz beweist, daß in dem beobachteten Konzentrationsbereich der Einfluß der Reaktion der zweiten Stufe nicht merklich ins Gewicht fällt.

Die Reaktion des Versuches liegt an der Grenze der Meßbarkeit. Um sie zu verlangsamen, wurde zu einem Puffergemisch gegriffen, das wesentlich weniger alkalisch ist. Ich benützte das Gemisch von primärem und sekundärem Phosphat, in welchem die Reaktion verläuft nach:

$$C_2O_4(CH_3)_2 + HPO_4'' + H_2O = C_2O_4(CH_3)' + H_2PO_4' + CH_3OH.$$

---

[1] Möglicherweise verlaufen in ammoniakalischer Lösung auch Nebenreaktionen wie Bildung von Amiden. Vgl. J. Liebig, Ann. der Pharm. 9 (1834), 1.

Zur Messung des Reaktionsfortschrittes ist das noch vorhandene sekundäre Phosphat mit Hilfe von Säure zu bestimmen. Die Titration entspricht der Gleichung

$$HPO_4'' + H^{\cdot} = H_2PO_4'$$

oder der Titration des sekundären Phosphats als einsäurige Base, beziehungsweise der Phosphorsäure als einbasische Säure. Für letztere ist aber bekanntlich das Methylorange ein geeigneter Indikator.[1]

Bei folgendem Versuche wurden 100 $cm^3$ des Reaktionsgemisches mit Zehntelsalzsäure titriert. Als Fixierzeit wurde der Zeitpunkt angenommen, zu welchem mit dem Zufließenlassen der Salzsäure begonnen wurde.

8. Versuch.

$$0{\cdot}2\ KH_2PO_4 + 0{\cdot}05\ Na_2HPO_4 . 2\ H_2O + 0{\cdot}05\ C_2H_4(CH_3)_2.$$

| $t$ | $a-x$ | $k$ (6) |
|---|---|---|
| 0 | 0·0325 | — |
| 13 | 0·0271 | 0·104 |
| 29 | 0·0227 | 0·100 |
| 52 | 0·0180 | 0·115 |
| 81 | 0·0147 | 0·100 |

Auch bei diesem Versuche sind die Werte von $k$ innerhalb der Versuchsfehler — der Endpunkt der Titration ist kein sehr scharfer — konstant.[2]

Es liegt hier ferner der bemerkenswerte Fall vor, daß eine alkalische Esterverseifung in einem sauren Medium gemessen wurde, indem die Azidität der Lösung des Versuches 8 größer als $[H^{\cdot}] = 10^{-7}$ ist.

---

[1] Vgl. z. B. H. Beckurts und O. Lüning, Die Methoden der Maßanalyse (Braunschweig 1913), p. 163 ff.; N. Bjerrum, Die Theorie der alkalimetr. und azidimetr. Titrierungen, Sammlung chem. Vorträge, *21* (1914) p. 1.

[2] Je kleiner das Verhältnis $\varkappa = k_2 : k_1$, desto länger muß das $k$ ungefähr konstant bleiben [vgl. R. Wegscheider, Monatsh. f. Chemie, *36* (1915), 493]. Die Konstante der zweiten Stufe muß hier also sehr klein sein gegenüber der der ersten.

Will man die Koeffizienten der Versuche 7 und 8 miteinander vergleichen, so hat man die Zeitgesetze auf die Form

$$\frac{-d[C_2O_4(CH_3)_2]}{dt} = k[OH'][C_2O_4(CH_3)_2]$$

zu bringen und demgemäß den Koeffizienten des Versuches 7 mit der Affinitätskonstante des Ammoniaks zu dividieren und den des Versuches 8 mit der zweiten Dissoziationskonstante der Phosphorsäure zu multiplizieren und der Wasserkonstante (rund $10^{-14}$) zu dividieren.

Aus Versuch 7 ergibt sich dann $k = 1 \cdot 86 \times 10^6$. Nimmt man die zweite Konstante der Phosphorsäure zu $0 \cdot 88 \times 10^{-7}$ an,[1] so folgt $k = 0 \cdot 9 \times 10^6$. Diese Affinitätskonstante der Phosphorsäure gilt jedoch für salzarme Lösungen, für salzreichere Lösungen gilt rund $2 \times 10^{-7}$, womit man $k = 2 \cdot 1 \times 10^6$ bekommt. Versuche 7 und 8 ergeben daher für die erste Stufe der alkalischen Verseifung des Neutralesters übereinstimmend die Größenordnung

$$_ak_1 = 10^6.$$

Die alkalische Verseifung des ersten Methyls des Neutralesters erfolgt also rund zehntausendmal rascher als die des zweiten.

### Die saure Verseifung des Neutralesters.

Nachdem gefunden war, daß die alkalische Verseifung des Neutralesters durch Ammonsalz bis zur Meßbarkeit verlangsamt werden kann, und nachdem ferner gezeigt war, daß sich die Oxalsäure mit Ammoniak und mit Hilfe von Alizarin als Indikator als zweibasische Säure titrieren läßt, war es ein leichtes, auch die saure Verseifung des Neutralesters zu messen.

Die Analyse wurde derart vorgenommen, daß die dem Reaktionsgemisch entnommenen Proben mit Chlorammonium versetzt und nach dem Zusatz des Indikators mit Zehntelammoniaklösung bis zum Lilafarbton titriert wurden. Die nach

---

[1] L. Michaelis und T. Garmendia, Biochem. Zeitschr., *67* (1914), 431.

einigem Zuwarten erfolgende Verblassung des letzteren ist natürlich auf die der Neutralisation folgende alkalische Verseifung des noch vorhandenen Diesters zurückzuführen. Sie geht hinreichend langsam vor sich, um den Endpunkt der Titration genügend deutlich erkennen zu lassen. Als Fixierzeit wurde der Augenblick angenommen, in welchem mit dem anfangs raschen Zufließenlassen der Ammoniaklösung begonnen wurde.

Die Berechnung der Konstanten erfolgte nach der Formel

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{a - x_1 - y_1}{a - x_2 - y_2}, \qquad (8)$$

wo $(x+y)$ die Titeränderung der Reaktionslösung bedeutet. Diese »einstufigen Konstanten« wurden sowohl aus den Molen $(k_m)$ als auch aus den Äquivalenten $(k_{ac})$ berechnet.

## 9. Versuch.

$0{\cdot}02\ HCl + 0{\cdot}02\ C_2O_4(CH_3)_2$.

Zur Analyse wurden 100 $cm^3$ verwendet.

| $t$ | $T$ | $(a-x-y)_m$ | $10^4 k_m$ (8) | $(a-x-y)_{ac}$ | $10^4 k_{ac}$ (8) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·02113 | 0·01887 | — | 0·03887 | — |
| 76 | 0·02285 | 0·01715 | 12·6 | 0·03715 | 5·93 |
| 196 | 0·02543 | 0·01457 | 13·6 | 0·03457 | 6·00 |
| 1016 | 0·03782 | 0·00218 | 23·2 | 0·02218 | 5·41 |
| 1566 | 0·04307 | — | — | 0·01693 | 4·90 |
| 2836 | 0·05056 | — | — | 0·00944 | 4·58 |
| 5416 | 0·05667 | — | — | 0·00333 | 4·03 |

## 10. Versuch.

$0{\cdot}05\ HCl + 0{\cdot}1\ C_2O_4(CH_3)_2$.

Zur Analyse wurden 50 $cm^3$ verwendet.

| $t$ | $T$ | $(a-x-y)_m$ | $10^4 k_m$ | $(a-x-y)_{ac}$ | $10^4 k_{ac}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·07106 | 0·07894 | — | 0·1789 | — |
| 30 | 0·07499 | 0·07501 | 16·9 | 0·1750 | 7·44 |
| 70 | 0·08039 | 0·06961 | 18·7 | 0·1696 | 7·76 |
| 130 | 0·08877 | 0·06123 | 21·4 | 0·1612 | 8·47 |
| 1047 | 0·17306 | — | — | 0·0769 | 8·06 |
| 1742 | 0·20384 | — | — | 0·0462 | 7·35 |
| 3962 | 0·23846 | — | — | 0·0115 | 6·19 |

## 11. Versuch.

$0 \cdot 1\ HCl + 0 \cdot 1\ C_2O_4(CH_3)_2$.

Zur Analyse wurden 25 $cm^3$ verwendet.

| $t$ | $T$ | $(a-x-y)_m$ | $10^4 k_m$ | $(a-x-y)_{ae}$ | $10^4 k_{ae}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·1038 | 0·0963 | — | 0·1963 | — |
| 20 | 0·1076 | 0·0924 | 20·2 | 0·1924 | 9·9 |
| 70 | 0·1165 | 0·0835 | 20·3 | 0·1835 | 9·4 |
| 130 | 0·1276 | 0·0724 | 23·7 | 0·1724 | 10·4 |
| 280 | 0·1514 | 0·0486 | 26·5 | 0·1486 | 9·9 |
| 430 | 0·1724 | 0·0276 | 37·7 | 0·1276 | 10·2 |
| 550 | 0·1871 | 0·0129 | 63·3 | 0·1129 | 10·2 |
| 1400 | 0·2522 | — | — | 0·0479 | 10·1 |
| 2040 | 0·2730 | — | — | 0·0270 | 8·9 |
| 3430 | 0·2887 | — | — | 0·0113 | 6·3 |

## 12. Versuch.

$0 \cdot 1\ NaCl + 0 \cdot 1\ HCl + 0 \cdot 1\ C_2O_4(CH_3)_2$.

Zur Analyse wurden 25 $cm^3$ verwendet.

| $t$ | $T$ | $(a-x-y)_m$ | $10^4 k_m$ | $(a-x-y)_{ae}$ | $10^4 k_{ae}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·1021 | 0·0980 | — | 0·1980 | — |
| 100 | 0·1201 | 0·0799 | 20·4 | 0·1799 | 9·6 |
| 270 | 0·1480 | 0·0520 | 25·3 | 0·1520 | 9·9 |
| 420 | 0·1690 | 0·0310 | 34·5 | 0·1310 | 10·0 |
| 600 | 0·1913 | 0·0087 | 70·5 | 0·1087 | 10·4 |
| 1410 | 0·2517 | — | — | 0·0483 | 10·0 |
| 1980 | 0·2711 | — | — | 0·0289 | 10·0 |
| 3360 | 0·2891 | — | — | 0·0109 | 7·1 |

Nach den von R. Wegscheider[1] gemachten Darlegungen bestehen zwischen den Koeffizienten $k_m$ und $k_{ae}$ einerseits und den Konstanten der Stufenreaktionen andrerseits folgende Beziehungen. Es zeigen

für $2k_2 > k_1$ die Werte von $k_{ae}$ einen steigenden Gang,
» $2k_2 < k_1$ » » » $k_{ae}$ » fallenden »
» $2k_2 = k_1$ » » » $k_{ae}$ Konstanz.

[1] Monatsh. f. Chemie, *36* (1915), 471, insbesondere 488.

Ferner ist für $x = y = 0$ (Beginn der Reaktion)

$$k_1 = 2\,k_{ac} = k_m$$

und für $t = \infty$ (Ende der Reaktion)

$$k_2 = k_{ac}.$$

Endlich gilt für $k_1 \geqq 2\,k_2$ die Einschließung

$$2\,k_{ac} \leqq k_1 < k_m.$$

Prüft man daraufhin die obenstehenden Versuchsergebnisse, so findet man innerhalb der Versuchsfehler und der durch Nebenumstände bedingten, noch zu erwähnenden Komplikationen ziemlich genau $k_1 = 2\,k_2$.

Die Anfangswerte der Koeffizienten aller Versuche ergeben $k_1 = k_m = 2\,k_{ac}$ übereinstimmend mit der Einschließung $2\,k_{ac} \leqq k_1 < k_m$, woraus auf $k_1 \geqq 2\,k_2$ geschlossen werden kann. Aus der ungefähren Konstanz von $k_{ac}$ kann auf das annähernde Verhältnis $\varkappa = k_2 : k_1 = 0{\cdot}5$ oder $k_1 = 2\,k_2$ geschlossen werden.

Genau genommen zeigen die nach Äquivalenten berechneten Koeffizienten eine merkliche Anfangsbeschleunigung und eine sehr deutliche Endverzögerung. Letztere ist ebenso wie die Abnahme der Koeffizienten der sauren Verseifung der Estersäure auf den Einfluß der Gegenreaktion zurückzuführen. Die Gegenreaktion macht den Schluß auf den Wert von $k_2$ aus $k_2 = k_{ac}$ für $t = \infty$ unzulässig. Die Anfangsbeschleunigung ist auf die beschleunigende Wirkung der aus dem Neutralester sich bildenden Estersäure zurückzuführen. Durch die folgende Verseifung der Estersäure zu Oxalsäure wird die katalytische Wirkung nur unwesentlich erhöht, weil die Oxalsäure nach der ersten Dissoziationsstufe nur unwesentlich saurer ist als die Estersäure. Über das einfache Stufenschema erscheint daher die autokatalytische Beschleunigung durch die aus dem Neutralester sich bildenden Säuren und die durch die Gegenreaktion bewirkte Verzögerung gelagert. Erstere macht sich zu Anfang geltend, letztere gegen Ende der Reaktion, wo sie erstere Wirkung überkompensiert.

Besteht die autokatalytische Beschleunigung zu Recht, so muß sie mit der Größe des Verhältnisses der Anfangswerte $[C_2O_4(CH_3)_2]:[HCl]$ zunehmen, was in der Tat zutrifft, wie ein Vergleich des Ganges von $k_{ac}$ des Versuches 10 mit dem Gang von $k_{ac}$ der anderen Versuche zeigt.

Nimmt man zur ersten Orientierung an, daß gleichviel Mole von Salzsäure, Estersäure und Oxalsäure gleich stark beschleunigen, und nimmt man ferner an, daß die autokatalytische Wirkung vor der Wirkung der Gegenreaktion zur vollen Geltung kommt, so berechnet sich für die Säurekonzentration Eins der Wert von $k_2$ aus dem beobachteten Maximum von $k_{ac}$ zu $5{\cdot}7\times10^{-3}$ aus Versuch 10 und zu $5{\cdot}2\times10^{-3}$ aus Versuch 11 und 12, während bei der sauren Verseifung der Estersäure $k_2$ übereinstimmend zu $5{\cdot}8\times10^{-3}$ gefunden wurde. Als Endergebnis erhält man also für die saure Verseifung des Neutralesters nach der ersten Stufe

$$_sk_1 = 0{\cdot}0116.$$

Das erste Methyl des Neutralesters wird demgemäß in saurer Lösung rund doppelt so geschwind verseift als das zweite. Ferner geht die Verseifung des Neutralesters nach der ersten Stufe in alkalischer Lösung ungefähr hundertmillionenmal rascher vor sich als in saurer.

Die saure Verseifung wird durch Neutralsalze nicht merklich beeinflußt, was ein Vergleich der Versuche 11 und 12 dartut.

Die Konstanten (25°) der Dimethyloxalatverseifung und ihre Verhältniszahlen sind hier zusammengestellt:

| | Verseifung | | |
|---|---|---|---|
| | alkalische | saure | Verhältnis |
| Erste Stufe ... | $10^6$ | 0·0116 | $10^8$ |
| Zweite Stufe .. | $10^2$ | 0·0058 | $2\times10^4$ |
| Verhältnis .... | $10^4$ | 2 | |

Über die Temperaturabhängigkeit der Konstanten möchte ich später und in einem anderen Zusammenhang berichten.

Vergleicht man die bisherigen Ergebnisse der mit den symmetrischen Dicarbonsäuren vom Typus

$$COOH.(CH_2)_n.COOH$$

gemachten Messungen, so zeigt sich folgendes.

In saurer Lösung verseifen die Neutralester nach der ersten Stufe doppelt so rasch als nach der zweiten.[1] Die Geschwindigkeiten sind der Größenordnung nach alle ungefähr gleich.

Die Verhältnisse bei der alkalischen Verseifung[2] gehen aus folgenden für die Methylester geltenden Zahlen hervor.

| | Oxalsäure | Malonsäure | Bernsteinsäure |
|---|---|---|---|
| Erste Stufe..... | 1000000 | 170 | 20·5 |
| Zweite Stufe ... | 100 | 1·8 | 2·1 |
| Verhältnis..... | 10000 | 100 | 10 |

Die Geschwindigkeiten sind auch der Größenordnung nach sehr verschieden, das erste Alkyl wird sehr viel rascher verseift als das zweite.

Einzelne der bisherigen Verseifungs- und Esterifizierungstheorien[3] werden aber durch die Ergebnisse bei der Oxalsäure kaum gestützt. So soll nach der Ansicht von J. Meyer bei den symmetrischen Dicarbonsäuren das Konstantenverhältnis 2 : 1 immer auftreten, wenn nicht elektrostatische Verhältnisse Abweichungen bedingen. Die Unhaltbarkeit dieses Satzes als eines allgemein gültigen läßt sich nunmehr nach zwei Richtungen dartun. Einmal hat Wegscheider[4] in einem Falle — Veresterung der Phtalsäure — gezeigt, daß ungeachtet des Mangels elektrostatischer Beziehungen dennoch eine wesentliche Abweichung von dem Konstantenverhältnis

---

[1] Julius Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie, *66* (1908), 81.

[2] O. Knoblauch, Zeitschr. f. physik. Chemie, *26* (1898), 96; H. Goldschmidt und V. Scholz, Ber. d. Deutschen chem. Ges., *36* (1903), 1333; J. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie, *67* (1909), 257.

[3] Eine kritische Besprechung derselben siehe bei R. Wegscheider, Monatsh. f. Chemie, *36* (1915), 471, insbesondere 481.

[4] L. c. Vgl. ferner R. Wegscheider und W. v. Amann, Monatsh. f. Chemie, *36* (1915), 549 und 633.

2 : 1 auftreten kann. Andrerseits zeigt die saure Verseifung des Dimethyloxalats, daß unbeschadet des Vorhandenseins elektrostatischer Verhältnisse — das Monomethyloxalat ist sehr wahrscheinlich erheblich dissoziiert, die Estersäureanionen müssen das katalysierende Wasserstoffion anziehen und demgemäß sollte das zweite Alkyl rascher abgespalten werden als das erste[1] — das Konstantenverhältnis 2 : 1 zu beobachten ist.

Ebensowenig lassen die alkalischen Verseifungen allgemein gültige Regelmäßigkeiten erkennen. So hat man wiederholt vermutet, daß das stärkere Carboxyl auch das leichter verseifbare ist.[2] In der Tat sind bei den angezogenen Dicarbonsäuren die Verhältnisse der beiden Stufen der elektrolytischen Dissoziation einerseits und der Verseifung der Neutralester andrerseits deutlich symbat. Ein streng gültiger Zusammenhang besteht aber nicht.[3] So verseifen der Oxalsäureester nach der zweiten und der Malonsäureester nach der ersten Stufe ungefähr gleich rasch, obwohl die betreffenden Dissoziationskonstanten der Säuren um fast zwei Zehnerpotenzen auseinanderliegen.

Ähnliche Schwierigkeiten stellen sich erfahrungsgemäß immer ein, sowie man versucht, kinetische Größen einerseits, Konstitution und statische Größen andrerseits in Zusammenhang zu bringen.

## Zusammenfassung.

Es wurde die alkalische und die saure Verseifung des Oxalsäuremethylesters und des Kaliummethyloxalats in wässeriger Lösung gemessen.

---

[1] Julius Meyer, l. c., p. 305.

[2] M. Conrad und C. Brückner, Zeitsch. physik. Chemie, *7* (1891), 283, insbesondere 290; J. W. Brühl und R. Braunschweig, Ber. d. Deutschen chem. Ges., *25* (1892), 1796, insbesondere 1811; W. A. Smith, Zeitschr. physik. Chemie, *25* (1893), 193, insbesondere 230; Julius Meyer, Zeitschr. physik. Chemie, *67* (1909), 257, insbesondere 301; W. Neelmeier, l. c., p. 25.

[3] Vgl. auch R. Wegscheider, Monatsh. f. Chemie, *16* (1895), 75, insbesondere 148; Edv. Hjelt, Ber. d. Deutschen chem. Ges., *29* (1896), 110, 1864, 1867, und *31* (1898), 1844.

Die Darstellung des letzteren wurde durch partielle Verseifung des Neutralesters mit Hilfe von methylalkoholischem Kali vorgenommen.

Die alkalische Verseifung des Neutralesters verläuft nach den zwei Stufen mit so verschiedener Geschwindigkeit, daß die Berechnung derselben nach dem Schema für einstufige Reaktionen erfolgen konnte. In Laugenlösungen ist die Verseifungsgeschwindigkeit der Estersäure eben noch meßbar, die des Neutralesters nach der ersten Stufe unmeßbar rasch. Die Messungen wurden darum mit Hilfe von Puffersalzlösungen durchgeführt, deren Reservealkalinität von derselben Größenordnung war, wie der zu verseifende Ester. Sie ergaben für das Konstantenverhältnis die Größenordnung 10000 : 1.

Die saure Verseifungsgeschwindigkeit des Neutralesters und der Estersäure ist von der gewöhnlichen Größenordnung. Die Messungen wurden — bis auf eine im Hinblick auf die rasche alkalische Verseifung des Neutralesters notwendige Abänderung — nach der üblichen Methode vorgenommen. Innerhalb der Versuchsfehler und der durch Nebenerscheinungen bedingten Komplikationen, die das einfache Stufenschema etwas trüben, ergab sich für die Konstanten der Stufenfolge das Verhältnis 2 : 1.

# Über das »weinschwefelsaure Weinöl«

## Eine kinetische Studie

Von

Robert Kremann

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1916)

Vor einiger Zeit habe ich über die Geschwindigkeit der Verseifung der ersten Stufe des Diäthylsulfats mit Wasser in neutraler, saurer und alkalischer Lösung berichtet.[1] Dieser Vorgang vollzieht sich infolge der Schwerlöslichkeit von Diäthylsulfat in Wasser in heterogenem System und gehorcht den Gesetzen einer Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeit der Abspaltung der ersten Alkylgruppe erfolgt um so viel rascher als die der zweiten, daß letzterer Vorgang praktisch vernachlässigt werden kann, man also praktisch nur die Verseifung des Diesters zum Monoester, der Äthylschwefelsäure, mißt. Was nun den Einfluß der Wasserstoffionen anlangt, so wurde beobachtet, daß diese die Geschwindigkeit des Vorganges in mäßiger Konzentration nicht beeinflussen, in höherer Konzentration jedoch verzögernd wirken. Alkali beschleunigt die Geschwindigkeit der Verseifung, und zwar in einiger Annäherung proportional seinem Gehalt.

Es wurden seinerzeit für die Verseifung von Diäthylsulfat unter den verschiedenen Bedingungen die folgenden Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung gefunden:

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 1265, 1906.

| Verseifung von Diäthylsulfat mit | $k$ bei 34° | $k$ bei 44° |
|---|---|---|
| Wasser..... | 0·00155 im Mittel | 0·0066 im Mittel |
| 0·4 norm. $H_2SO_4$..... | — | 0·0067 » |
| 1·0 norm. $H_2SO_4$..... | — | 0·0046 » |
| 2·0 norm. $H_2SO_4$..... | — | 0·0045 » |
| 0·4 norm. NaOH..... | 0·0045 im Mittel | — |
| 1·0 norm. NaOH..... | 0·0095 » | — |

In allen Fällen waren die Werte von $k$ über das gesamte Meßbereich innerhalb der Fehlergrenze konstant.

Wie a. a. O. ausgeführt, kam zu den Versuchen das nach der Vorschrift von Wetherill[1] durch Einleiten von Schwefeltrioxyd in Äther bereitete Diäthylsulfat nach entsprechender Reinigung in Verwendung.

Im wesentlichen erhält man Diäthylsulfat auch durch Destillation einer Mischung von 2·5 Teilen Schwefelsäure mit 1 Teil Alkohol im Sandbade. Nach Abdestillation einer kleineren, zuerst entstehenden Menge Äther erhält man nach Serullas[2] ein Destillat aus zwei Schichten. Die untere, spezifisch schwerere, eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit wird mit etwas Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Dieser Stoff, der bereits von Hennel, Dumas und Boullay, Serullas, Marchand und Liebig untersucht worden war, wurde als »schweres weinschwefelsaures Weinöl« bezeichnet und besteht, wie Claesson[3] späterhin darlegte, der Hauptsache nach aus Diäthylsulfat, das in geringen Mengen ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel $C_nH_{2n}$ als Beimengungen enthält. Beim Schütteln mit lauwarmem Wasser wird das Diäthylsulfat des weinschwefelsauren Weinöls zur wasserlöslichen Äthylschwefelsäure verseift, geht also in Lösung, während das Gemenge der Kohlenwasserstoffe, das Weinöl, ungelöst zurückbleibt.

Dieses Weinöl vom spezifischen Gewicht 0·921 und dem Siedepunkt 280° setzt beim Stehen einen festen, krystallinischen

---

[1] Ann. chem. Pharm., *66*, 117.

[2] Ann. de Chim. et Phys., *39*, 152, und Berzelius, Jahresber., *9*, 252.

[3] Journ. pr. Chem. (2), *19*, 260, 1879.

Körper vom spezifischen Gewicht 0·980, einem Schmelzpunkt von 100° und einem Siedepunkt von 260° ab, der ebenso wie der flüssige Anteil der chemischen Zusammensetzung $C_nH_{2n}$ entspricht. Das Weinöl stellt also ein Gemenge mindestens zweier höher molekularer Alkylene dar. Das weinschwefelsaure Weinöl selbst besteht der Hauptsache nach aus Diäthylsulfat und nur zu geringen Bruchteilen aus den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen.

Während bei der Verseifung von 0·585 *g* = 0·5 *cm*³ reinen Diäthylsulfats 38 *cm*³ zehntelnorm. Alkalis zur Neutralisation der entstandenen Äthylschwefelsäure verbraucht werden, werden, wie aus zahlreichen Versuchen (Titer zur Zeit $t_\infty$) bei den kinetischen Versuchen hervorgeht (siehe Tabellen 1 bis 7), auf 0·582 *g* weinschwefelsaures Weinöl nur 36 *cm*³ zehntelnorm. Alkali, entsprechend 0·554 *g* Diäthylsulfat, verbraucht. Es sind also in 0·582 *g* weinschwefelsauren Weinöls nur 0·028 *g*, d. i. rund 5% Kohlenwasserstoffe vorhanden.

Ich habe nun die bei zahlreichen kinetischen Versuchen der Verseifung des weinschwefelsauren Weinöls erhaltenen Rückstände dieser Kohlenwasserstoffe gesammelt, gereinigt und die beim Stehen des so erhaltenen Weinöls sich abscheidenden festen Krystalle vom öligen Anteil getrennt. Beide entsprachen, wie bereits oben erwähnt, Kohlenwasserstoffen der chemischen Zusammensetzung $C_nH_{2n}$. Die Menge des letzteren betrug nur wenige Prozent des gesamten Weinöls. Auf etwa 2 *g* flüssigen Anteiles wurden nur 0·053 *g* fester Krystalle erhalten. Während sich mit letzteren infolge ihrer geringen Menge eine Molekulargewichtsbestimmung nicht mit genügender Genauigkeit durchführen ließ, habe ich mit dem flüssigen Anteil Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktsbestimmungen in Äther (Siedekonstante 21·6), beziehungsweise durch Gefrierpunktsbestimmungen in Essigsäure (Gefrierpunktskonstante 39) durchgeführt.

Es ergaben 0·918 *g* Substanz in 18·5 *g* Äther eine Siedepunktserhöhung von 0·49°, 0·4375 *g* Substanz in 15·767 *g* Essigsäure eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·50°. Dies entspricht einem Molekulargewicht von 218, beziehungsweise 217. Für ein Alkylen $C_{16}H_{32}$ berechnet sich ein Molgewicht von 224.

Wir dürfen also schließen, daß dem flüssigen Anteil das mittlere Molekulargewicht eines Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{32}$ zukommt. Denn es ist wahrscheinlich, daß es sich um ein Gemisch mehrerer Alkylene handelt, als deren eines sich das feste Alkylen zum Teil ausscheidet.

Im Hinblick auf das Mengenverhältnis von Diäthylsulfat und den erwähnten Kohlenwasserstoffen im weinschwefelsauren Weinöl können wir ohne weiteres sagen, daß dieses keinesfalls als einheitliche chemische Verbindung anzusprechen ist, wie es seitens älterer Autoren geschah.[1] Dieser Auffassung war übrigens bereits Claesson[2] entgegengetreten.

Fassen wir das weinschwefelsaure Weinöl jedoch als ein Gemenge auf, so sind zwei Möglichkeiten denkbar:

1. Es liegt ein Gemenge von Diäthylsulfat mit den genannten Kohlenwasserstoffen als solchen vor.

2. Es liegt ein Gemenge von Diäthylsulfat und von Verbindungen von Diäthylsulfat mit den genannten Alkylenen vor.

Zur Annahme der letzteren Möglichkeit wurde ich auf Grund der kinetischen Versuche mit weinschwefelsaurem Weinöl geführt. Wie aus den anhangsweise mitgeteilten Tabellen (vgl. Tabelle 1) zu sehen ist, hat die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung von Diäthylsulfat des weinschwefelsauren Weinöls z. B. bei 44° zu Anfang der Reaktion etwa den halben Wert als der Verseifung von reinem Diäthylsulfat unter sonst gleichen Umständen entspricht, steigt mit steigender Reaktionszeit an, um schließlich den bei der Verseifung von reinem Diäthylsulfat beobachteten Wert von $k$, der hier berechnet nach der Formel erster Ordnung, während des gesamten Reaktionsverlaufes konstant ist, zu erreichen. Dasselbe Bild beobachtet man bei analogen Versuchen mit Wasser bei 34° (Tabelle 2) bei der Verseifung in saurer Lösung mit 0·5norm. $H_2SO_4$ bei 44 und 34° (Tabelle 3 und 4) und bei der alkalischen Verseifung mit 0·5-, 1·0- und 2·0norm. Alkali bei 44° (Tabellen 5 bis 7).

Vergleicht man bei gleichen Reaktionszeiten die Reaktionsgeschwindigkeiten der neutralen, sauren und alkalischen Ver-

[1] Vgl. Berzelius, Jahresber., *9*, 254.

[2] Journ. pr. Chem. (2), *19*, 261.

seifung des weinschwefelsauren Weinöls, so erhält man das gleiche Bild wie bei der Verseifung reinen Diäthylsulfats; Wasserstoffionen beeinflussen auch hier in mäßigen Konzentrationen die Verseifungsgeschwindigkeit nicht, während in alkalischer Lösung die Verseifungsgeschwindigkeit größer ist, und zwar mit steigendem Alkaligehalt in steigendem Maße.

In dieser Beziehung kann man also sagen, daß das Diäthylsulfat des weinschwefelsauren Weinöls den Reaktionsmechanismus superponierend bestimmt.

Es handelt sich nur noch um die Erklärung der starken Verminderung der Geschwindigkeit der Verseifung des Diäthylsulfats des weinschwefelsauren Weinöls gegenüber der reinen Diäthylsulfats und des Anstieges der Geschwindigkeit während der Reaktion infolge Anwesenheit der geringen Mengen der oben erwähnten Alkylene.

Nehmen wir an, im »weinschwefelsauren Weinöl« sei Diäthylsulfat mit geringen Mengen der Alkylene lediglich gemengt. Da für letztere eine geringe Löslichkeit in Wasser vorauszusehen ist, wäre zu erwarten, daß zu Beginn der Reaktion das Diäthylsulfat des weinschwefelsauren Weinöls mit etwa der gleichen oder etwas geringeren Geschwindigkeit verseift würde, wie reines Diäthylsulfat, da ja die Verunreinigung durch die für die Verseifung inerten Alkylene nur wenige Prozente beträgt. Mit steigender Verseifung, also Abnahme der Konzentration des Diäthylsulfats und Zunahme der Konzentration der Alkylene in der Weinölphase wäre, falls überhaupt eine meßbare Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der Verseifung eher ab- als zunimmt infolge des mit steigender Verseifung steigenden osmotischen Druckes in der Weinölphase, der sich dem Lösungsvorgang des Diäthylsulfats in steigendem Maße widersetzt. Nun wurde aber gerade das Gegenteil beobachtet. Durch eine bloße Verunreinigung des Diäthylsulfats durch die genannten beiden Kohlenwasserstoffe kann das oben geschilderte Verhalten bei der Verseifung des weinschwefelsauren Weinöls nicht erklärt werden.

Um ein Bild zu bekommen von den Verhältnissen der Verseifung bei Verunreinigung des Diäthylsulfats durch Kohlen-

wasserstoffe, habe ich die Verseifung von Diäthylsulfat, dem geringe Mengen *m*-Xylol zugesetzt waren, durch Wasser bei 34° untersucht (Tabelle 8). Hier ist eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu beobachten. Die nach der Formel erster Ordnung berechneten Werte von *k* blieben konstant und haben den gleichen Wert auch bei Zusatz verschiedener Mengen Xylols, sind aber cet. par. größer als bei reinem Diäthylsulfat. Dieser letztere Umstand läßt sich vielleicht dahin erklären, daß Anwesenheit von *m*-Xylol die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Diäthylsulfat erhöht und damit die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System vergrößert.

Die oben geschilderten Verhältnisse bei der Verseifung von weinschwefelsaurem Weinöl, die sich also unter Annahme einer bloßen Verunreinigung durch Alkylene nicht erklären lassen, dürften sich vielleicht auf folgende, bereits oben angedeutete Weise deuten lassen.

Das weinschwefelsaure Weinöl besteht aus einem Gemisch von Diäthylsulfat und von Verbindungen von Diäthylsulfat mit den genannten Kohlenwasserstoffen.

Diese Verbindungen werden bedeutend langsamer verseift als das reine Diäthylsulfat und wirken möglicherweise auch verzögernd auf die Verseifung des reinen Diäthylsulfats. Hierdurch wird zu Anfang der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner als bei Verseifung von reinem Diäthylsulfat. Im Verlaufe der Reaktion werden nun vielleicht unter Mitwirkung des in der Weinölphase in Spuren gelösten Wassers diese Verbindungen gespalten, und zwar mit etwas größerer Geschwindigkeit als dem Vorgang der totalen Verseifung entspricht, so daß einerseits im Verlaufe der Reaktion die Geschwindigkeit der totalen Verseifung infolge Vermehrung ungebundenen Diäthylsulfats steigt, und andrerseits schließlich der der Verseifung reinen Diäthylsulfats entsprechende Wert erreicht wird, indem schließlich gegen Ende der totalen Verseifung nur mehr unverbundenes Diäthylsulfat neben den Alkylenen vorhanden ist.

Für diesen Vorgang der Spaltung der Verbindung scheint es belanglos zu sein, ob die Verseifung in neutraler, alkalischer oder saurer Lösung erfolgt, welchem Umstande die Annahme

gerecht wird, daß sich die Spaltung in der Weinölphase selbst vollzieht.

Ich lasse nun die

**Tabellarische Wiedergabe der kinetischen Versuche mit weinschwefelsaurem Weinöl**

folgen und bemerke, daß die Versuchsanordnung die gleiche war, wie sie in der Arbeit über die Verseifung der reinen Dialkylsulfate[1] ausführlich beschrieben wurde. Die sonstigen näheren Versuchsbedingungen sind den Kopfüberschriften der einzelnen Tabellen ohne weiteres zu entnehmen.

Tabelle 1.

Je 0·582 *g* weinschwefelsaures Weinöl in 10 $cm^3$ $H_2O$ bei 44°.

| Nr. | Zeit | Titer in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. $Ba(OH)_2$ $x$ | $(a-x)$ | $k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 5·5 | 1·35 | 34·65 | 0·00302 |
| 2 | 11·5 | 2·9 | 33·1 | 0·00325 |
| 3 | 16·5 | 4·2 | 31·8 | 0·00338 |
| 4 | 19·5 | 5·0 | 31·0 | 0·00335 |
| 5 | 24·5 | 6·2 | 29·8 | 0·00335 |
| 5 *a* | 30·0 | 7·7 | 28·3 | 0·00340 |
| 5 *b* | 35·0 | 9·2 | 26·8 | 0·00366 |
| 6 | 45·5 | 11·7 | 24·3 | 0·00375 |
| 7 | 50·0 | 13·2 | 22·8 | 0·00397 |
| 8 | 61·0 | 16·2 | 19·8 | 0·00426 |
| 9 | 73·0 | 19·3 | 16·7 | 0·00457 |
| 10 | 87·5 | 22·6 | 13·4 | 0·00490 |
| 11 | 101·5 | 26·6 | 9·4 | 0·00575 |
| 11 *a* | 110·0 | 27·8 | 8·2 | 0·00584 |
| 12 | 120 | 30·0 | 6·0 | 0·00663 |
| 13 | 119 | 30·5 | 5·5 | 0·00683 |
| 15 | 117·5 | 29·9 | 6·1 | 0·00656 |
| 16 | ∞ | 36·0 | 0·0 | — |

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 1265, 1906.

## Tabelle 2.

Je 0·582 *g* weinschwefelsaures Weinöl mit 10 *cm*³ Wasser bei 34°.

| Nr. | Zeit | $x$ | $a-x$ | $k=\frac{1}{t}\log.\frac{a}{(a-x)}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 36·0 | — |
| 2 | 30 | 2·35 | 13·65 | 0·00098 |
| 3 | 70 | 5·20 | 30·8 | 0·00097 |
| 4 | 100 | 7·60 | 28·4 | 0·00103 |
| 5 | 140 | 10·9 | 25·1 | 0·00113 |
| 6 | 185 | 14·6 | 21·4 | 0·00122 |
| 7 | ∞ | 36·0 | 0·0 | — |

## Tabelle 3.

Je 0·582 *g* weinschwefelsaures Weinöl in 10 *cm*³ 0·5 norm. $H_2SO_4$ bei 44·0°.

| Nr. | Zeit | Titerzunahme in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. $Ba(OH)_2$ $x$ | $a-x$ | $k=\frac{1}{t}\log.\frac{a}{a-x}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·0 | — | — | — |
| 2 | 10·5 | 2·4 | 33·6 | 0·00286 |
| 3 | 24·5 | 5·2 | 30·8 | 0·00277 |
| 4 | 31·0 | 7·2 | 28·8 | 0·00312 |
| 5 | 46·0 | 10·3 | 25·7 | 0·00316 |
| 6 | 55·0 | 12·3 | 23·7 | 0·00331 |
| 7 | 70·5 | 15·8 | 20·2 | 0·00356 |
| 8 | 86·7 | 18·4 | 17·6 | 0·00359 |
| 9 | 106·0 | 22·5 | 13·5 | 0·00402 |
| 10 | 130·0 | 28·0 | 8·0 | 0·00503 |
| 11 | 146·5 | 31·1 | 4·9 | 0·00592 |
| 12 | 155·0 | 32·2 | 3·8 | 0·00630 |
| 13 | ∞ | 36·0 | 0·0 | — |

## Tabelle 4.

Je 0·582 *g* weinschwefelsaures Weinöl mit 10 $cm^3$ 0·5 norm. $H_2SO_4$ bei 34°.

| Nr. | Zeit | $x$ | $a-x$ | $k=\frac{1}{t}\log.\frac{a}{a-x}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 36·0 | — |
| 2 | 109 | 6·85 | 29·15 | 0·00086 |
| 3 | 155 | 10·5 | 25·5 | 0·00097 |
| 4 | 195 | 13·05 | 22·95 | 0·00100 |
| 5 | ∞ | 36·00 | 0·0 | — |

## Tabelle 5.

Je 0·582 *g* weinschwefelsaures Weinöl in 10 $cm^3$ 0·5 norm. Alkali bei 44·0°.

| Nr. | Zeit | $x$ | $a-x$ | $k=\frac{1}{t}\log.\frac{a}{a-x}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | — | — | — |
| 2 | 15·5 | 10·4 | 25·6 | 0·00955 |
| 3 | 20·0 | 14·0 | 22·0 | 0·0107 |
| 4 | 25·0 | 16·3 | 19·7 | 0·0101 |
| 5 | 30·0 | 20·2 | 15·8 | 0·0119 |
| 6 | 35·0 | 22·2 | 13·7 | 0·0120 |
| 7 | 42·0 | 25·5 | 10·5 | 0·0127 |
| 8 | 44·0 | 27·3 | 8·7 | 0·0140 |
| 9 | 49·5 | 29·2 | 6·8 | 0·0146 |
| 10 | 54·5 | 31·9 | 4·1 | 0·0173 |
| 11 | 58·5 | 32·1 | 3·9 | 0·0165 |
| 12 | ∞ | 36·0 | 0·0 | — |

## Tabelle 6.

Je 0·582 *g* weinschwefelsaures Weinöl in 10 *cm*³ 1norm. Alkali bei 44°.

| Nr. | Zeit | $x$ | $a-x$ | $k=\frac{1}{t}\log.\frac{a}{a-x}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 36·0 | — |
| 2 | 4·5 | 4·7 | 31·3 | 0·0135 |
| 3 | 7·0 | 6·9 | 29·1 | 0·0132 |
| 4 | 11·5 | 11·0 | 25·0 | 0·0137 |
| 5 | 15·5 | 14·65 | 21·35 | 0·0146 |
| 6 | 16·5 | 16·5 | 19·5 | 0·0161 |
| 7 | 19·5 | 19·9 | 16·1 | 0·0180 |
| 8 | 21·5 | 22·3 | 13·7 | 0·0195 |
| 9 | 27·5 | 26·3 | 9·7 | 0·0207 |
| 10 | 34·5 | 32·3 | 3·7 | 0·0288 |
| 11 | ∞ | 36·0 | 0·0 | — |

## Tabelle 7.

Je 0·582 *g* weinschwefelsaures Weinöl in 10 *cm*³ 2norm. Alkali bei 44·0°.

| Nr. | Zeit | $x$ | $a-x$ | $k=\frac{1}{t}\log.\frac{a}{(a-x)}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | — | 36·0 | — |
| 2 | 6·5 | 7·1 | 28·9 | 0·0147 |
| 3 | 13·0 | 14·0 | 22·0 | 0·0165 |
| 4 | 23·2 | 25·5 | 10·5 | 0·0230 |
| 5 | ∞ | 36·0 | 0·0 | — |

## Tabelle 8.

Je 0·552 *g* Diäthylsulfat mit Xylolzusatz in 10 *cm*³ Wasser bei 34°.

| Nr. | Menge Xylol | Zeit | $x$ | $a-x$ | $k=\frac{1}{t}\log.\frac{a}{(a-x)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | 0 | 0·0 | 34·2 | — |
| 2 | 0·5 *cm*³ | 73 | 9·2 | 25·0 | 0·00186 |
| 3 | 0·5 *cm*³ | 132 | 14·6 | 19·6 | 0·00188 |
| 4 | 1·0 *cm*³ | 75 | 9·55 | 24·65 | 0·00189 |
| 5 | — | ∞ | 34·2 | 0·0 | — |

# Zur Kinetik der Furfurolbildung aus Pentosen (Arabinose)

Von

Robert Kremann und Hermann Klein

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1916)

Bekanntlich beruht die quantitative Bestimmung von Pentosen auf der Tatsache, daß diese bei der Destillation mit starker Salz- oder Schwefelsäure quantitativ in Furfurol übergeführt werden, dessen Menge im Destillat durch Fällung mit Phenylhydrazin, Pyrogallol, Phloroglucin, Barbitursäure oder am zweckmäßigsten mit Semioxamazid bestimmt werden kann. Betrachten wir das Reaktionsschema der Furfurolbildung aus Pentosen:

$$C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3\,H_2O,$$

so sehen wir, daß es sich um eine reine Wasserabspaltung handelt. Ähnlich wie es z. B. bei der Esterbildung aus organischen Säuren mit einem großen Alkoholüberschuß der Fall ist, nimmt die anorganische Säure selbst an der Reaktion scheinbar nicht teil.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß der Vorgang der Furfurolbildung in wässeriger Lösung, ähnlich wie der der Esterbildung unter den oben erwähnten Bedingungen, ein freiwillig und praktisch vollständig verlaufender Vorgang ist, der bei entsprechend hoher Temperatur und infolge gleichzeitiger katalytischer Beschleunigung durch Wasserstoffionen mit einer meßbaren Geschwindigkeit verläuft, die ausreichend ist, daß

die Furfurolbildung aus Pentosen zu einer quantitativen Bestimmungsmethode Verwendung finden kann.

Zwecks Prüfung der einschlägigen Verhältnisse haben wir die Furfurolbildung aus einer 0·35 molaren Arabinoselösung bei 95° in geschlossenen Gefäßen in 3·13, 1·57 und 0·313 norm. $H_2SO_4$, beziehungsweise 2·90 norm. Salzsäure zeitlich verfolgt.

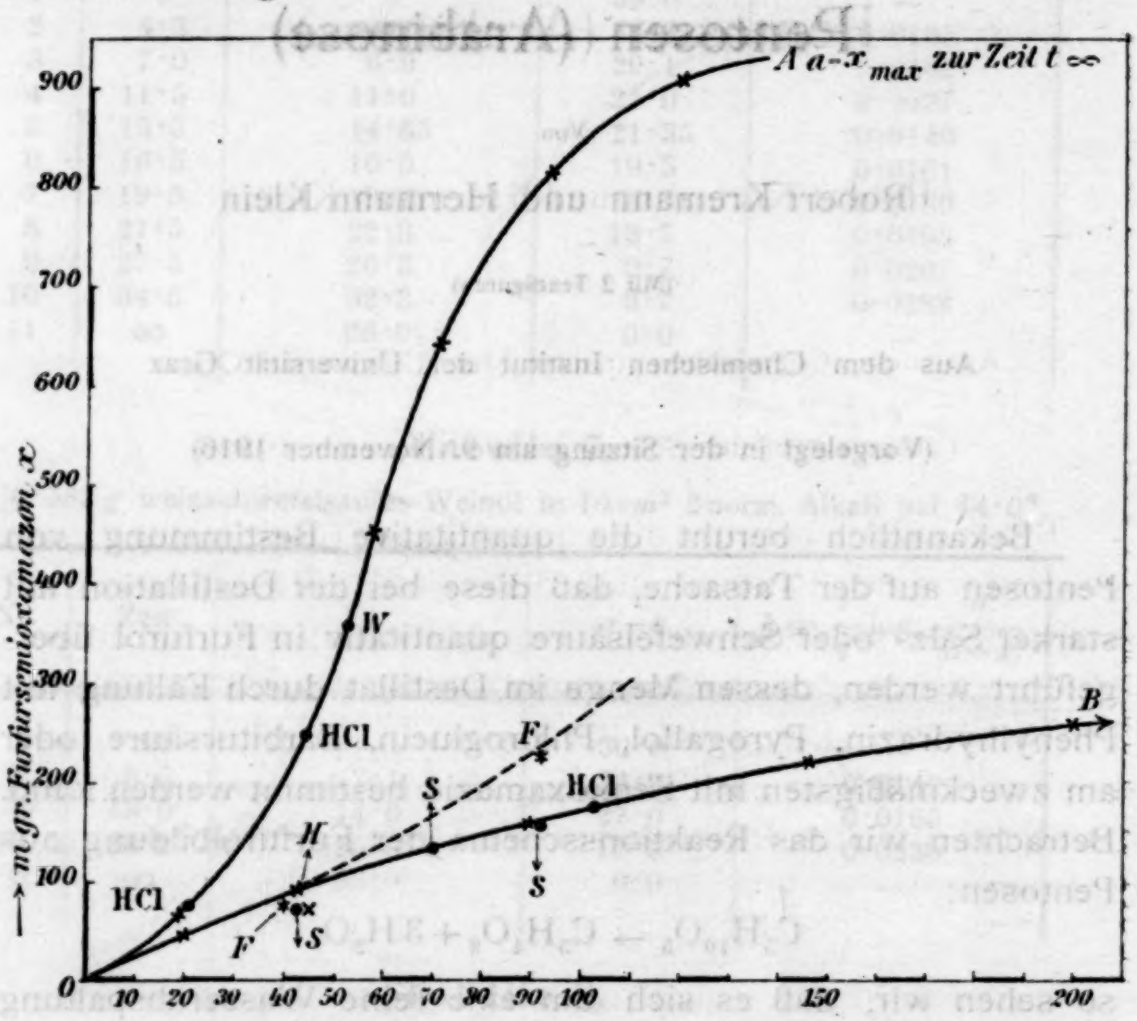



Fig. 1.

Die bei den Versuchen mit 3·13 norm. $H_2SO_4$, beziehungsweise 2·9 norm. HCl — solche Säurekonzentrationen entsprechen ungefähr den bei der quantitativen Pentosebestimmung verwendeten Säurekonzentrationen (zirka 12 prozentige HCl) — zu verschiedenen Zeiten entstandenen Mengen Furfurol, ausgedrückt in Milligramm Furfursemioxamazon, sind in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer graphisch dargestellt.

Die Versuche mit 3·13 norm. $H_2SO_4$ sind in der Fig. 1 mit × eingetragen (Versuche der Tabelle I). Für die weitere

Deutung der Versuchsergebnisse ist die Bemerkung nötig, daß die Glasphiolen, in welche die stets identische Lösung des Reaktionsgemisches eingeschlossen wurde, teils neue, teils zu unseren Versuchen bereits verwendete waren. Letztere wurden dann jedesmal vor dem neuen Gebrauch mit Chromatschwefelsäure von dem an den Gefäßwänden gebildeten braunschwarzen Belag reingewaschen.

Bei Betrachtung der in Fig. 1 dargestellten Versuchsergebnisse sieht man ein ganz überraschendes Resultat. Trotz gleicher Versuchsbedingungen ordnen sich die Versuche in zwei streng voneinander zu scheidende $dx/dt$-Kurven $A$ und $B$, ohne daß man von vornherein sagen kann, aus welchen Gründen bei den einzelnen Versuchen die Punkte in die eine oder die andere Kurve fallen. Es handelt sich also hierbei nicht etwa um allgemein unreproduzierbare Versuche, sondern lediglich um zwei Reaktionsmöglichkeiten, von denen nach Umständen die eine oder die andere eintritt, ohne daß man es in der Hand hat, die eine oder die andere willkürlich zu erzwingen.

Das Bild der Erscheinungen ist ein ganz gleiches, wenn man die Versuche unter sonst gleichen Umständen in $2 \cdot 9$ norm. HCl statt in $3 \cdot 13$ norm. $H_2SO_4$ durchführt. Die Versuchsergebnisse fallen entweder in die Kurve $A$ oder $B$ (siehe die Punkte o in Fig. 1 und die Werte der Tabelle II des experimentellen Teiles).

Da wir für beide Lösungen praktisch annähernd gleiche Wasserstoffionenkonzentration annehmen können, dürfen wir schließen, daß die spezifische Natur der Säure, also ihr Anion, für den gesamten Erscheinungskomplex ohne Bedeutung ist, sondern daß dieser vielmehr bedingt wird durch die Wasserstoffionen und deren Konzentration.

Betrachten wir nun den Typus der beiden Kurven $A$ und $B$.

Nach dem eingangs Gesagten war anzunehmen, daß die Furfurolbildung aus Arabinose in wässeriger Lösung, also einem starken Wasserüberschuß, den Gesetzen einer Reaktion erster Ordnung gehorchen würde, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wasserstoffionenkonzentration sein würde.

Die Kurve $A$ zeigt einen für autokatalytische Vorgänge typischen Verlauf. Wir haben daher die dieser Kurve entsprechenden Versuche an der Formel

$$dx/dt = (k_1 + k_2 x)(a - x)$$

geprüft. In integrierter Form lautet diese:

$$\frac{1}{k_1 + k_2 a} \ln \frac{a(k_2 x + k_1)}{k_1 (a - x)} = t.$$

Setzen wir für

$$k_2 = \frac{k_1}{a - 2x_m}$$

und für

$$a - 2x_m = R,$$

wo $x_m$ die Menge des dem Wendepunkt der Kurve entsprechenden Umsatzes (Niederschlages) bedeutet, wird

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{R}{2a - 2x_m} \ln \frac{a}{R}(x - R)(a - x). \qquad (1)$$

Für die besprochenen Versuche hat $x_m$ den Wert 360 $mg$ (o Punkt $W$ in Fig. 1).

Wie aus den Tabellen I und II zu sehen ist, lassen sich die Versuche der Kurve $A$ — bis auf die kleinen Werte von $t$, die also dem Anfang der Reaktion entsprechenden — ziemlich befriedigend durch die Formel (1) ausdrücken. Es scheint also bezüglich der Versuche der Kurve $A$ ein ziemlich reiner autokatalytischer Vorgang erster Ordnung vorzuliegen.

Bei Anwendung der Formel erster Ordnung auf die Kurve $B$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \qquad (2)$$

— wo $a$ wie oben in Formel (1) die Anfangskonzentration der Arabinose bedeutet, die, ausgedrückt in Milligramm des Furfursemioxamazonniederschlages, 955 beträgt — ergab sich, daß die Werte von $k$ im Verlauf der Reaktion ziemlich stark abnehmen. Es kann sich also bezüglich der in die Kurve $B$ fallenden Versuche keinesfalls um eine reine Reaktion erster Ordnung handeln. Die Abnahme der Konstanten ist wahr-

scheinlich auf den Verlauf einer Nebenreaktion zurückzuführen. Infolge der längeren Reaktionsdauer bei verhältnismäßig hoher Temperatur und gleichzeitiger hoher Säurekonzentration dürften eben Arabinose oder Furfurol oder beide gleichzeitig eine weitergehende Zersetzung in nicht faßbare Zersetzungsprodukte erleiden. Das Hervortreten solcher Nebenreaktionen, also damit das Eintreten des der Kurve *B* entsprechenden totalen Reaktionsverlaufes, dürfte der Wirkung eines sich während der Reaktion unter Umständen bildenden Katalysators bedingt sein (Katalysator *B*).

Was nun den Eintritt des der Kurve *A* entsprechenden Reaktionsverlaufes anlangt, war die Annahme naheliegend, daß hier, indem der erwähnte Katalysator *B* hier nicht in Wirksamkeit tritt (nicht oder nur in untergeordnetem Maße gebildet wird), das gebildete Furfurol selbst der Beschleuniger ist. Einschlägige Versuche (Tabelle III), bei denen dem Reaktionsgemisch von vornherein eine bestimmte Furfurolmenge zugesetzt war, ergaben jedoch, daß diese Vermutung nicht zutreffen kann. Denn die bei diesen Versuchen zu verschiedenen Zeiten neugebildeten Mengen Furfurol sind nicht größer als den Werten der Kurve *A* entspricht, sondern geradezu kleiner und entsprechen mehr oder minder den Punkten der Kurve *B* (Versuche *F* der Fig. 1).

Es supponiert also bei diesen Versuchen wieder die Wirksamkeit des Katalysators *B*.

Da sich die der Kurve *A* entsprechenden Versuchsresultate aber in einiger Annäherung durch die Formel (1) ausdrücken lassen, ist anzunehmen, daß sich während der Reaktion proportional der gebildeten Menge Furfurol ein Beschleuniger bildet (Katalysator *A*), der den Kurvenverlauf *A* bedingt.

Zusammenfassend lassen sich also die bisher besprochenen Versuchsergebnisse etwa folgendermaßen deuten:

1. Bei 95° kann in Arabinoselösungen höherer Wasserstoffionenkonzentration sich je nach Umständen, die jedoch nicht regelbar sind, im Verlaufe der Reaktion entweder ein positiver Katalysator *A* bilden, der die Furfurolbildung also autokatalytisch beschleunigt, oder ein Katalysator *B*, der

Nebenreaktionen beschleunigt, die zur Zersetzung der reagierenden Stoffe führen, so daß im letzteren Falle schließlich nur ein Drittel derjenigen Menge Furfurol gebildet zu werden scheint, die der ursprünglich vorhandenen Menge Arabinose entspricht.

Dieses Ergebnis steht natürlich durchaus nicht im Widerspruch mit der Tatsache der Durchführbarkeit einer exakten quantitativen Pentosebestimmung durch quantitative Überführung in Furfurol vermittels Destillation in zirka 12prozentiger Salzsäure. Denn bei diesem Vorgang wird das im ersten Moment gebildete Furfurol durch Abdestillieren entfernt, durch Gleichgewichtsstörung mit konstanter Anfangsgeschwindigkeit gearbeitet, der gesamte Vorgang beschleunigt und in verhältnismäßig kurzer Zeit zu Ende geführt. Bei unseren Versuchen dagegen bleibt das gebildete Furfurol im Reaktionsgemisch und die Reaktionszeiten sind enorm viel größere.

Um den einen oder den anderen der beiden erwähnten Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit zu fassen, wurden einige Versuche angestellt, bei denen kleinere oder größere Mengen der bei den oben beschriebenen Versuchen sich bildenden braunen bis schwarzen, festen Reaktionsprodukte unter sonst gleichen Versuchsbedingungen anwesend waren, da in diesen das Vorhandensein der erwähnten Katalysatoren vermutet wurde. Zu diesem Zwecke wurden die Rückstände der Abdestillation von Furfurol von mehreren Versuchen gesammelt, am Wasserbad eingedampft — in der Natur der Sache lag es, daß dieselben neutral waren, indem vor der Abdestillation des zur Zeit *t* gebildeten Furfurols die Reaktionsflüssigkeit neutralisiert werden mußte — und von dem gewonnenen Pulver dem Reaktionsgemisch etwas von vornherein zugesetzt (Tabelle IV und Fig. 1, Versuche *S*). Andrerseits wurde zu einem neuen Versuch eine Glasphiole verwendet, die von einem früheren Versuche her mit einem braunen Belag an den Gefäßwänden behaftet war und statt der sonst angewendeten Reinigung mit Chromatschwefelsäure, mit Wasser ausgespült und getrocknet worden war (Tabelle IV und Fig. 1, Versuch *H*).

Von allen diesen Versuchen fiel aber keiner, wie aus Fig. 1 zu sehen ist, in die autokatalytische Kurve *A*, sondern alle nahe in die Kurve *B*.

Es war also auf diese Weise nicht möglich, die Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit zu fassen. Möglicherweise sind sie saurer Natur und werden durch die oben erwähnte Neutralisation unwirksam gemacht.

Die analogen Versuche der Furfurolbildung aus Arabinose in wässeriger Lösung bei 95° in 1·57norm., beziehungsweise

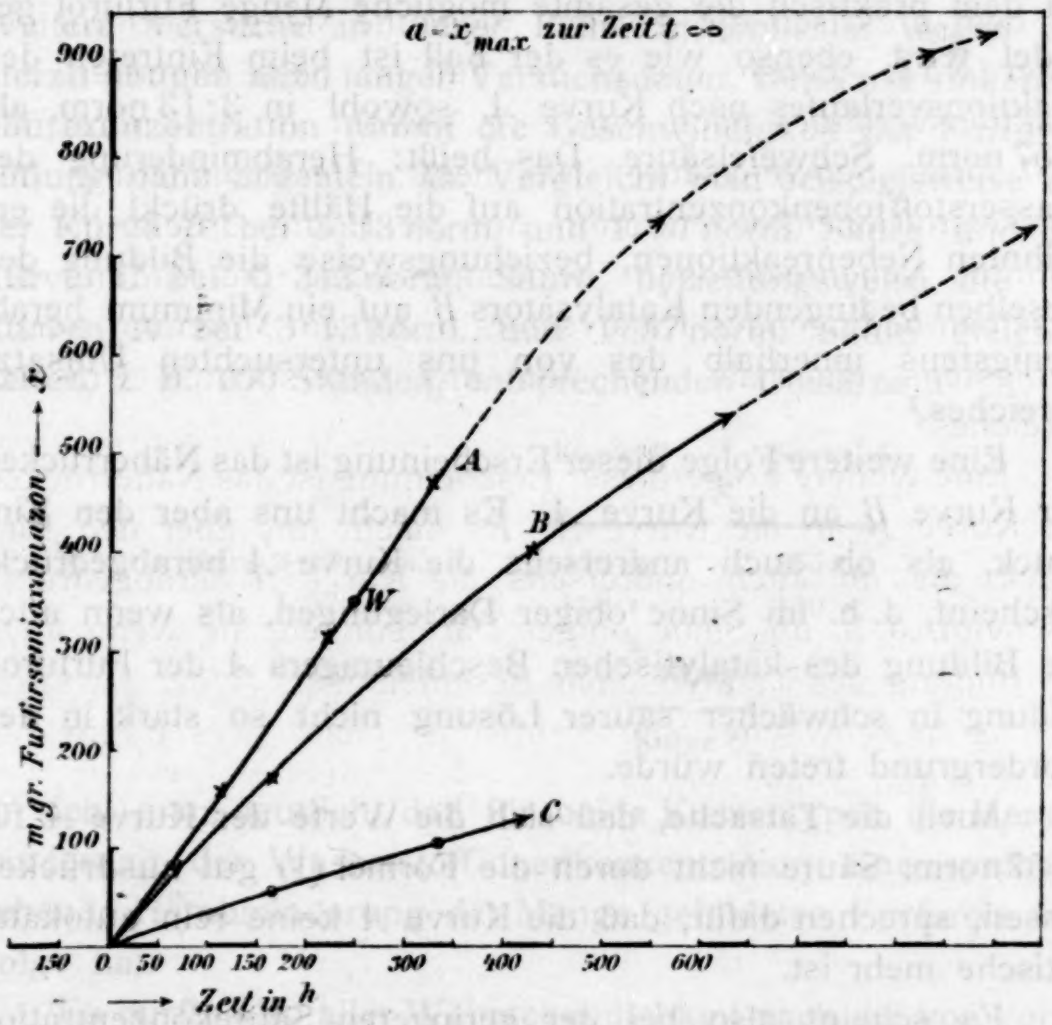



Fig. 2.

0·313norm. Schwefelsäure (Tabellen V und VI) sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Man sieht, daß auch bei den Versuchen in 1·57norm. $H_2SO_4$ sich die einzelnen Werte von $x$ sich in zwei scharf voneinander getrennte Kurven *A* und *B* ordnen lassen, von denen die obere *A* wieder dem Charakter einer autokatalytischen Reaktion zu entsprechen scheint. Doch sind, wie Tabelle V zeigt, die Werte von $k$, berechnet nach Formel (1),

Nebenreaktionen beschleunigt, die zur Zersetzung der reagierenden Stoffe führen, so daß im letzteren Falle schließlich nur ein Drittel derjenigen Menge Furfurol gebildet zu werden scheint, die der ursprünglich vorhandenen Menge Arabinose entspricht.

Dieses Ergebnis steht natürlich durchaus nicht im Widerspruch mit der Tatsache der Durchführbarkeit einer exakten quantitativen Pentosebestimmung durch quantitative Überführung in Furfurol vermittels Destillation in zirka 12prozentiger Salzsäure. Denn bei diesem Vorgang wird das im ersten Moment gebildete Furfurol durch Abdestillieren entfernt, durch Gleichgewichtsstörung mit konstanter Anfangsgeschwindigkeit gearbeitet, der gesamte Vorgang beschleunigt und in verhältnismäßig kurzer Zeit zu Ende geführt. Bei unseren Versuchen dagegen bleibt das gebildete Furfurol im Reaktionsgemisch und die Reaktionszeiten sind enorm viel größere.

Um den einen oder den anderen der beiden erwähnten Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit zu fassen, wurden einige Versuche angestellt, bei denen kleinere oder größere Mengen der bei den oben beschriebenen Versuchen sich bildenden braunen bis schwarzen, festen Reaktionsprodukte unter sonst gleichen Versuchsbedingungen anwesend waren, da in diesen das Vorhandensein der erwähnten Katalysatoren vermutet wurde. Zu diesem Zwecke wurden die Rückstände der Abdestillation von Furfurol von mehreren Versuchen gesammelt, am Wasserbad eingedampft — in der Natur der Sache lag es, daß dieselben neutral waren, indem vor der Abdestillation des zur Zeit *t* gebildeten Furfurols die Reaktionsflüssigkeit neutralisiert werden mußte — und von dem gewonnenen Pulver dem Reaktionsgemisch etwas von vornherein zugesetzt (Tabelle IV und Fig. 1, Versuche *S*). Andrerseits wurde zu einem neuen Versuch eine Glasphiole verwendet, die von einem früheren Versuche her mit einem braunen Belag an den Gefäßwänden behaftet war und statt der sonst angewendeten Reinigung mit Chromatschwefelsäure, mit Wasser ausgespült und getrocknet worden war (Tabelle IV und Fig. 1, Versuch *H*).

Von allen diesen Versuchen fiel aber keiner, wie aus Fig. 1 zu sehen ist, in die autokatalytische Kurve *A*, sondern alle nahe in die Kurve *B*.

Es war also auf diese Weise nicht möglich, die Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit zu fassen. Möglicherweise sind sie saurer Natur und werden durch die oben erwähnte Neutralisation unwirksam gemacht.

Die analogen Versuche der Furfurolbildung aus Arabinose in wässeriger Lösung bei 95° in 1·57norm., beziehungsweise

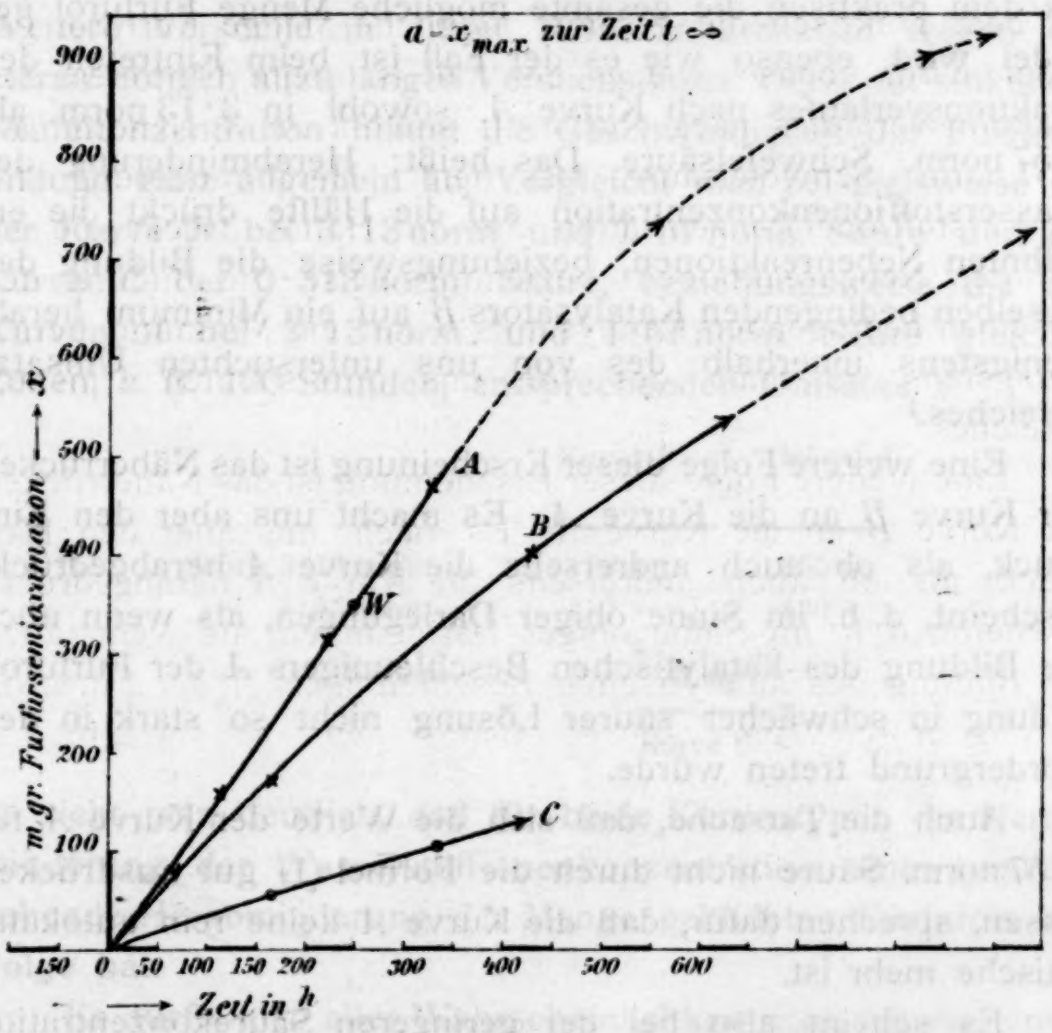



Fig. 2.

0·313norm. Schwefelsäure (Tabellen V und VI) sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Man sieht, daß auch bei den Versuchen in 1·57norm. $H_2SO_4$ sich die einzelnen Werte von $x$ sich in zwei scharf voneinander getrennte Kurven *A* und *B* ordnen lassen, von denen die obere *A* wieder dem Charakter einer autokatalytischen Reaktion zu entsprechen scheint. Doch sind, wie Tabelle V zeigt, die Werte von $k$, berechnet nach Formel (1),

durchaus nicht konstant. Dagegen lassen sich die der Kurve *B* angehörigen Versuche gut durch die Formel (2) für eine Reaktion erster Ordnung darstellen.

Während bei den Versuchen mit 3·13 norm. Säure die Kurve *B* einem Endumsatz zustrebt, der nur etwa einem Drittel der maximal bildbaren Menge Furfurol entspricht (infolge der oben erwähnten, weitgehende Zersetzung bedingenden Nebenreaktionen), deutet der Verlauf der Kurve *B* in 1·57 norm. Säure die Möglichkeit der Erreichung eines Endzustandes an, bei dem praktisch die gesamte mögliche Menge Furfurol gebildet wird, ebenso wie es der Fall ist beim Eintreten des Reaktionsverlaufes nach Kurve *A*, sowohl in 3·13 norm. als 1·57 norm. Schwefelsäure. Das heißt: Herabminderung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Hälfte drückt die erwähnten Nebenreaktionen, beziehungsweise die Bildung des dieselben bedingenden Katalysators *B* auf ein Minimum herab, wenigstens innerhalb des von uns untersuchten Umsatzbereiches.[1]

Eine weitere Folge dieser Erscheinung ist das Näherrücken der Kurve *B* an die Kurve *A*. Es macht uns aber den Eindruck, als ob auch andrerseits die Kurve *A* herabgedrückt erscheint, d. h. im Sinne obiger Darlegungen, als wenn auch die Bildung des katalytischen Beschleunigers *A* der Furfurolbildung in schwächer saurer Lösung nicht so stark in den Vordergrund treten würde.

Auch die Tatsache, daß sich die Werte der Kurve *A* für 1·57 norm. Säure nicht durch die Formel (1) gut ausdrücken lassen, sprechen dafür, daß die Kurve *A* keine rein autokatalytische mehr ist.

Es scheint also bei der geringeren Säurekonzentration auch die Neigung zur Bildung des Katalysators *A* eine geringere zu sein und auch wenn er gebildet wird, sich der durch ihn beschleunigten Reaktion die einfache Reaktion erster Ordnung merkbar nebenzulagern.

---

[1] Eine zeitlich weitergehende Verfolgung der Reaktion in 1·57 norm. $H_2SO_4$ unterblieb wegen der hierzu nötigen allzu langen Reaktionszeiten über 500$^h$.

Zusammenfassend darf über diese Versuche also gesagt werden, daß

2. mit sinkender Säurekonzentration die beiden verschiedenen Kurven *A* und *B* immer näher aneinanderzurücken scheinen, um schließlich in eine einzige, einer Reaktion erster Ordnung entsprechende Kurve zusammenzufallen.

Zwei bei der geringeren Säurekonzentration von 0·313-norm. angestellte Versuche zeigen denn in der Tat auch gute Konstanz für einen Reaktionsverlauf erster Ordnung (Tabelle VI). Weitere Versuche in dieser Reihe unterblieben wegen der hierzu nötigen allzu langen Versuchsdauer. Denn mit sinkender Säurekonzentration nimmt die Geschwindigkeit der Furfurolbildung ganz allgemein ab. Vergleicht man beispielsweise die der Kurve *B* bei 3·13 norm. und 1·57 norm. Säure und der Kurve *C* bei 0·313 norm. Säure, beziehungsweise die der Kurven *A* bei 3·13 norm. und 1·57 norm. Säure gleichen Zeiten, z. B. 100 Stunden, entsprechenden Umsätze *x*

| | Kurve *B* | Kurve *A* |
|---|---|---|
| | *x* | |
| Säure 3·13 norm..... | 170 *mg* | 855 *mg* |
| » 1·57 norm..... | 110 » | 130 » |
| » 0·313 norm..... | 33 *mg* | |
| | Kurve *C* | |

so sieht man deutlich, daß für beide Kurventypen die Herabminderung der Wasserstoffionenkonzentration eine symbath gehende Herabminderung der Menge gebildeten Furfurols zur Folge hat.

Es dürfte also aller Wahrscheinlichkeit nach die von vornherein vermutete Proportionalität zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und der Geschwindigkeit der Furfurolbildung vorliegen, die aber durch die oben beschriebenen, gleichfalls von der Wasserstoffionenkonzentration abhängigen Nebenreaktionen, ihrerseits bedingt durch die Bildung der Katalysatoren *A* oder *B*, mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen in steigendem Maße verwischt wird.

## Experimenteller Teil.

Zur Ausführung der beschriebenen Versuche wurden je 5 $cm^3$ einer 1·054 molekularen Arabinoselösung, enthaltend 790 *mg* Arabinose, in Glasphiolen mit ausgezogener Spitze gebracht und dann je 10 $cm^3$ 4·7 norm. $H_2SO_4$, beziehungsweise 4·43 norm. HCl, beziehungsweise je 5 $cm^3$ 4·70 norm. $H_2SO_4$ und 5 $cm^3$ Wasser, beziehungsweise je 1 $cm^3$ 4·70 norm. $H_2SO_4$ und 9 $cm^3$ Wasser zugegeben und die Glasphiolen zugeschmolzen. Man erhält so Reaktionsflüssigkeiten, die in bezug auf Arabinose 0·35 molekular waren, in bezug auf Schwefelsäure 3·13, 1·57, beziehungsweise 0·313 normal, in bezug auf Salzsäure 2·9 normal.

Die so vorbereiteten Glasphiolen wurden nun in Thermostaten bei 95° verschieden lange Zeiten erwärmt und dann etwa eine Viertelstunde an der Luft abkühlen gelassen. Nach dem Absprengen der Spitze wurde die Reaktionsflüssigkeit in Rundkolben gespült und nun mit NaOH neutralisiert, um eine nachträgliche Bildung von Furfurol aus Arabinose während der nun folgenden Destillation zu verhindern.

Vorversuche hatten ergeben, daß alles Furfurol bei der Destillation übergeht, wenn etwa zwei Drittel der Flüssigkeit überdestilliert wurden. Es wurde also stets auf ein so kleines Volumen eingeengt, bis der Rest im Kolben stark zu stoßen anfing. Man konnte dann sicher sein, daß alles Furfurol in der Tat übergegangen war. In der überdestillierten Furfurollösung und den Spülwässern aus dem Kühler wurde das Furfurol nun nach Kerp und Unger[1] mit Semioxamazid $NH_2CO \cdot CO.NHNH_2$ in ungefähr 0·5 molarer Lösung bei 30° bis 40° gefällt. Nach 24 stündigem Stehen (bei stark verdünnten Furfurollösungen nach zwei- bis dreitägigem Stehen) wurde das gefällte Furfursemioxamazon auf ein gewogenes Filter gebracht, erst mit kaltem Wasser, sodann mit Alkohol und Äther gewaschen. Die alkoholischen und ätherischen Waschflüssigkeiten wurden in einer gewogenen Platinschale zur Trockene eingedunstet, der Niederschlag mit dem Filter dazu-

[1] Ber., *30*, 585, 1897.

gegeben und nach Trocknung bei 110° durch 20 Minuten zur Wägung gebracht.

181 Teilen Furfursemioxamazon entsprechen 96 Teile Furfurol. Da, wie erwähnt, jeder in Verwendung gebrachten Reaktionsflüssigkeit von 15 $cm^3$ ein Gehalt von 790 $mg$ Arabinose entspricht, so würde im Falle vollständigen Umsatzes der Arabinose 955 $mg$ Furfursemioxamazon erhalten werden. Dieser Zahl entspricht also auch die Anfangskonzentration $a$ der Arabinose, beziehungsweise der Umsatz zur Zeit $t_\infty$, im Falle vollständiger Reaktion.

Wir lassen nunmehr unsere Versuchsergebnisse tabellarisch folgen. Die näheren Versuchsbedingungen sind dem Kopf jeder Tabelle ohne weiteres zu entnehmen.

## Tabelle I.

**Temperatur 95°.**

**Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:**

5 $cm^3$ Arabinoselösung 1·054 molar + 10 $cm^3$ $H_2SO_4$ 4·70 normal = 15 $cm^3$ 0·35 molare Arabinoselösung, beziehungsweise 3·13 norm. $H_2SO_4$.

| Zeit in Stunden | $x$ [1] | $k$ nach Formel (2) | $k$ nach Formel (1) |
|---|---|---|---|
| 19·5 | 68 | — | — |
| 20·5 | 50 | 0·00114 | — |
| 43·1 | 90 | 0·00100 | — |
| 45·6 | 76 | 0·00097 | — |
| 56·8 | 447 | — | 0·0196 |
| 71·8 | 647 | — | 0·0157 |
| 93·0 | 160 | 0·00086 | — |
| 96·8 | 826 | — | 0·0112 |
| 120·0 | 925 | — | 0·0151 |
| 146·25 | 223 | 0·00083 | — |
| 200·25 | 255 | 0·00068 | — |

[1] Umsatz in Milligramm Furfursemioxamazon.

## Tabelle II.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
5 *cm*³ Arabinoselösung 1·054 molar + 10 *cm*³ HCl 4·43 normal = 15 *cm*³ 0·35 molarer Arabinoselösung, beziehungsweise 2·9 norm. HCl.

| Zeit in Stunden | $x$ [1] | $k$ nach Formel (2) | $k_1$ nach Formel (1) |
|---|---|---|---|
| 21·1 | 90 | — | — |
| 45·8 | 255 | — | 0·0161 |
| 103·0 | 172 | 0·00084 | — |

## Tabelle III.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
Lösung von 0·79 *g* Arabinose in 5 *cm*³ einer Furfurollösung vom Gehalt von 0·0313 *g* Furfurol + 10 *cm*³ $H_2SO_4$ 4·70 normal.
Die Lösung ist bezüglich Arabinose 0·35 molar, bezüglich Schwefelsäure 3·13 normal und enthält Furfurol, das einer Menge von $f = 59$ *mg* Furfursemioxamazon entspricht.

| Zeit in Stunden | $x+f$ | $x$ [1] |
|---|---|---|
| 41·3 | 144 *mg* | 85 |
| 91·3 | 276 | 217 |

## Tabelle IV.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
5 *cm*³ 1·054 molarer Arabinoselösung + 10 *cm*³ 4·70 norm. $H_2SO_4$
*a)* in einer Phiole mit einem Beschlag brauner Reaktionsprodukte (Versuch *H*);
*b)* unter Zugabe braunschwarzer Zersetzungsprodukte (Versuche *S*).

| Versuch | Zeit in Stunden | $x$ [1] | $k$ nach Formel (2) |
|---|---|---|---|
| *a)* *H* ..... | 42·0 | 73·5 | 0·00082 |
| *b)* $S_1$ .... | 43·8 | 70·5 | 0·00076 |
| *b)* $S_2$ .... | 70·0 | 135·0 | 0·00095 |
| *b)* $S_3$ .... | 94·0 | 160·0 | 0·00085 |

[1] Umsatz in Milligramm Furfursemioxamazon.

## Tabelle V.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 *cm*³ Arabinoselösung 1·054 molar + 5 *cm*³ $H_2SO_4$ 4·70 normal + 5 *cm*³ Wasser = 15 *cm*³ 0·35 molare Arabinoselösung, beziehungsweise 1·57 norm. $H_2SO_4$.

| Zeit in Stunden | $x$ [1] | $k$ nach Formel (2) | $k_1$ nach Formel (1) |
|---|---|---|---|
| 71·8 | 77 | 0·00051 | — |
| 117·3 | 152 | — | 0·0092 |
| 163 | 177 | 0·00050 | — |
| 328·2 | 314 | — | 0·0044 |
| 232·8 | 471 | — | 0·0035 |
| 415 | 392 | 0·00055 | — |

## Tabelle VI.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 *cm*³ Arabinoselösung 1·054 molar + 1 *cm*³ $H_2SO_4$ 4·70 normal + 9 *cm*³ Wasser = 15 *cm*³ 0·35 molare Arabinoselösung, beziehungsweise 0·313 norm. $H_2SO_4$.

| Zeit in Stunden | $x$ [1] | $k$ nach Formel (2) |
|---|---|---|
| 167·3 | 55 | 0·00015 |
| 334·1 | 110 | 0·00016 |

[1] Umsatz in Milligramm Furfursemioxamazon.

Tabelle V.

| Zeit in Stunden | $x$ nach Formel (2) | $k$ |
|---|---|---|
| 77 | 0·0090 | |
| 102 | — | 0·0082 |
| 177 | 0·0090 | — |
| 314 | — | 0·0041 |
| 382 | 0·0090 | |

Tabelle VI.

| Versuch | Zeit in Stunden | $x$ | $k$ nach Formel (2) |
|---|---|---|---|
| a) | $H$ | 42·0 | 73·5 | |
| b) | $S_1$ | 43·8 | 70·3 | |
| | $S_2$ | 70·0 | 132·0 | |
| | $S_3$ | 94·0 | 100·0 | |

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

# Monatshefte für Chemie

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF

und

## verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

38. Band, 2. und 3. Heft

(Mit 3 Tafeln und 2 Textfiguren)

(Ausgegeben am 18. April 1917)

Wien, 1917

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

# Inhalt


Seite

**Hemmelmayr F. v.**, Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktion zwischen mehrwertigen Phenolen und Alkalibicarbonaten 77

**Kremann R., Schadinger R.** und **Kropsch R.**, Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische Untersuchung. VII. Mitteilung. Versuche zur Darstellung kathodischer, funkender Abscheidungen aus glycerinhaltigen Eisensalzlösungen bei Zusatz anderer Salze, im besondern von Cerochlorid. (Mit 3 Tafeln) . . . . . 91

— und **Breymesser H.**, Zur Theorie der elektrochemischen Darstellung von Plumbichlorid. (Mit 2 Textfiguren) . . . . . 113

**Andreasch R.**, Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte (XIII. Mitteilung) . . . . . 121

**Meyer H.** und **Hofmann A.**, Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe. (Zweite Mitteilung) . . . . . 141


---

## Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

**Skrabal A.**, Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 3. Die Verseifung des Oxalsäuremethylesters in Jodid-Jodatlösung.

**Skrabal A.** und **Sperk A.**, Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Ameisensäureester.

**Andreasch R.**, Über eine neue Synthese der sogenannten Senfölessigsäure und des Phenylsenfölglykolids.

**Mrazek D.**, Über das Verhalten der Alkalisalze der Polyoxybenzoesäuren bei höherer Temperatur.

---

# Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktion zwischen mehrwertigen Phenolen und Alkalibicarbonaten

Von

**Franz v. Hemmelmayr**

Aus dem Chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezemer 1916)

In früheren Veröffentlichungen[1] habe ich mich mit der Abspaltung von Kohlendioxyd aus Polyoxybenzoesäuren beschäftigt und dabei auch den Einfluß des Lösungsmittels studiert. Es erschien mir nun einladend festzustellen, ob sich ein solcher Einfluß auch für die entgegengesetzte Reaktion, die Einführung von Kohlendioxyd in mehrwertige Phenole, feststellen lasse.

Bekanntlich ist es Brunner und Senhofer[2] gelungen, durch Behandlung von Phenolen mit Alkalibicarbonaten und Wasser bei höheren Drucken zu Polyoxymonocarbonsäuren, bei Resorcin auch zu geringen Mengen einer Dioxyphtalsäure zu gelangen. Brunner[3] konnte dann unter Verwendung von Glycerin als Lösungsmittel schon bei gewöhnlichem Druck Polyoxymonocarbonsäuren und teilweise auch Polyoxydicarbonsäuren erhalten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *34*, 365; *36*, 299.

[2] Wiener Akademieberichte, *80*, II, 504 (1879). Monatshefte für Chemie, *1*, 468; *2*, 448 und 458.

[3] Festschrift Adolf Lieben, p. 516 u. f.

Gelegentlich einer Untersuchung über Gallocarbonsäure hatten ferner Hugo Voswinckel und Fritz de Weerth[1] die Beobachtung gemacht, daß sich diese aus Gallussäure durch Erhitzen mit Kalium- oder Natriumbicarbonat im geschlossenen Rohre in guter Ausbeute darstellen lasse.

Ich trachtete nun zunächst festzustellen, inwieweit das Wasser bei der Reaktion zwischen Bicarbonaten und mehrwertigen Phenolen eine Rolle spiele.

Versuche unter gänzlichem Ausschluß von Wasser, Kaliumbicarbonat auf Phenole einwirken zu lassen, führten zunächst zu dem Ergebnis, daß bei gewöhnlichem Druck (es wurde dabei gleichzeitig ein Kohlendioxydstrom eingeleitet) von den zweiwertigen Phenolen nur Resorcin unter Bildung von Dioxybenzoesäuren (β- und γ-Resorcylsäure[2]) reagiert, während von den dreiwertigen sich das Pyrogallol in eine Trioxybenzoesäure (Pyrogallolcarbonsäure[3]) überführen ließ. Phloroglucin und Oxyhydrochinon reagieren bei gewöhnlichem Druck in wässeriger Lösung vollkommen analog mit Bicarbonaten wie Pyrogallol, es genügte demnach die Feststellung des Reaktionsverlaufes bei Abwesenheit von Wasser für Pyrogallol.

Wird das Erhitzen mit Kaliumbicarbonat im geschlossenen Rohr, also unter höherem Druck vorgenommen, so erhält man bei genügend hoher Temperatur ausschließlich die Dicarbonsäuren der Phenole in hervorragender Reinheit und fast quantitativer Ausbeute. Es ist demnach vollkommen überflüssig, zur Herstellung dieser Säuren von den kostspieligen Monocarbonsäuren auszugehen. Resorcin liefert unter diesen Verhältnissen die α-Resodicarbonsäure von Senhofer und Brunner,[4] während die β-Resodicarbonsäure aus α-Resorcylsäure (3, 5-Dioxybenzoesäure) durch Erhitzen mit Kaliumbicarbonat erhalten werden kann. Substitution von Wasserstoff im Benzolkern

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, *45*, 1242. (Ich war auf diese Literaturstelle nach Abschluß dieser Arbeit von der Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen aufmerksam gemacht worden.)

[2] 2, 4- und 2, 6-Dioxybenzoesäure.

[3] 2, 3, 4-Trioxybenzoesäure.

[4] Wiener Akademieberichte 1879, 80.

hebt unter Umständen die Möglichkeit der Einführung zweier Carboxylgruppen auf; so liefert Orcin die Monocarbonsäure (Paraorsellinsäure). Das nähere Studium des Einflusses von Substitution im Benzolkern auf diese Reaktion ist Gegenstand einer eigenen Untersuchung, die derzeit noch nicht abgeschlossen ist.

Besonders einladend war es zu untersuchen, ob sich die Reaktion auch auf die Naphtalinreihe übertragen lasse, da Dioxynaphtalindicarbonsäuren bisher nur in sehr geringer Zahl bekannt und nur auf umständliche Weise oder in sehr schlechter Ausbeute erhältlich sind. Es wurden im ganzen sechs Dioxynaphtaline in den Kreis der Untersuchung einbezogen, aber nur das 1, 5-Dioxynaphtalin lieferte ein positives Resultat.

Aus diesem kann, und zwar in glänzender Ausbeute, eine bisher unbekannte Dicarbonsäure erhalten werden. Da sie technisch verwertbar erscheint, wurde ihre Darstellung durch Deutsches Reichspatent 12 *q*, 30 *H* 67732 geschützt.

Das 1, 6-Dioxynaphtalin gab eine Monocarbonsäure,[1] die Einführung einer zweiten Carboxylgruppe gelang aber nicht.

Erwähnt möge noch werden, daß in allen genannten Fällen nur mit Kaliumbicarbonat gute Resultate erzielt werden konnten; nur Resorcin lieferte auch mit Natriumbicarbonat halbwegs größere Mengen an Säuren.

Um den Einfluß des Wassers auf die Bildung der Dicarbonsäuren zu studieren, wurde Hydrochinon mit Kaliumbicarbonat und steigenden Wassermengen auf die für die Bildung der Dicarbonsäuren nötige Temperatur erhitzt. Schon bei sehr geringen Mengen Wasser war die Reingewinnung der Dicarbonsäure sehr erschwert; halbwegs größere Mengen führten zur Bildung dunkler Produkte, die der Aufarbeitung die größten Schwierigkeiten bereiteten und nur noch minimale Säuremengen lieferten.

Eine weitere Reihe von Versuchen beschäftigte sich damit, den Einfluß indifferenter Lösungsmittel auf die Reaktion

---

[1] Für die Erzielung besserer Ausbeuten erwies sich hier der Zusatz von Pottasche als zweckmäßig.

festzustellen. Eine Wiederholung der Versuche Brunners, betreffend die Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel, bestätigte dessen Angaben, nur gelang es mir nie, die von ihm angeführten Ausbeuten zu erzielen.[1] Für die Herstellung der Dicarbonsäure des 1,5-Dioxynaphtalins erwies sich laut Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik die Verwendung von Trichlorbenzol als Lösungsmittel besonders vorteilhaft, wobei weniger eine Erhöhung der Ausbeute als eine bequemere Arbeitsweise unter Benutzung von Rührautoklaven erzielt wird.

Da Amidokörper der aromatischen Reihe aus den Polyoxybenzoesäuren beim Erhitzen besonders leicht Kohlendioxyd abspalten, wurde ferner untersucht, welchen Einfluß diese als Lösungsmittel auf die Einführung von Kohlendioxyd ausüben. Es zeigte sich dabei, daß aus Resorcin beim Kochen mit Anilin und Kaliumbicarbonat nicht nur β- und γ-Resorcylsäure, sondern auch größere Mengen von α-Resodicarbonsäure gebildet werden, obwohl diese Säuren beim Kochen mit Anilin sehr leicht Kohlendioxyd abspalten. Noch besser ist die Ausbeute an Resodicarbonsäure beim Erhitzen mit Kaliumbicarbonat und Diphenylamin. Brenzkatechin und Hydrochinon gaben unter diesen Bedingungen keine Carbonsäuren, hingegen lieferte Pyrogallol größere Mengen Pyrogallolcarbonsäure; es war hier demnach bloß 1 Molekül $CO_2$ eingetreten. Die Verwendung von Cetylalkohol, dessen Siedepunkt sogar noch höher liegt als der des Diphenylamins, als Zusatzstoff ermöglichte ebenfalls die Einführung zweier Carboxylgruppen in das Resorcin, doch war die Ausbeute an reiner Resodicarbonsäure wesentlich geringer als bei Diphenylamin. Es scheint demnach doch nicht nur der Einfluß der Temperatur, sondern auch ein spezifischer Einfluß des Zusatzstoffes vorzuliegen. Jedenfalls werden aber die besten Ausbeuten an Dicarbonsäuren beim Erhitzen mit trockenem Kaliumbicarbonat erzielt, wobei es manches Mal mit Rücksicht auf die praktische Durch-

[1] Voswinckel und de Weerth hatten übrigens die gleiche Beobachtung bezüglich der Ausbeute gelegentlich der Darstellung von Gallocarbonsäure gemacht.

führung der Reaktion zweckmäßig sein kann, gewisse indifferente Lösungsmittel zuzusetzen.

## Experimenteller Teil.

### *A.* Einwirkung von trockenen Bicarbonaten auf mehrwertige Phenole bei höherer Temperatur.

#### *a)* Bei gewöhnlichem Druck.

1. Resorcin. 10 *g* Resorcin wurden mit 20 *g* trockenem Kaliumbicarbonat feinst verrieben und 8 Stunden im Glaskolben unter Durchleiten von Kohlendioxyd auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert und der Rückstand ($7^1/_2$ *g*) abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser konnten daraus $4^1/_2$ *g* reine β-Resorcylsäure und $^1/_2$ *g* reine γ-Resorcylsäure erhalten werden, der Rest bestand aus dem auf diesem Wege nicht trennbaren Gemisch beider Säuren.

Anwendung höherer Temperatur (140°) lieferte ebenfalls das Gemisch beider Säuren, doch war die Ausbeute an reinen Verbindungen wesentlich schlechter, da das Reaktionsprodukt schon ziemlich stark gefärbt war.

2. Brenzkatechin. 10 *g* Brenzkatechin mit 20 *g* Kaliumbicarbonat analog wie bei Resorcin 6 Stunden auf 140° erhitzt, gaben eine dunkle Masse, die nach dem Behandeln mit Salzsäure einen dunklen, in Kalilauge und auch den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslichen Rückstand gab. Die Bildung einer Dioxybenzoesäure konnte nicht festgestellt werden.

3. Hydrochinon blieb beim Erhitzen mit Kaliumbicarbonat selbst bis zur beginnenden Sublimation vollkommen unverändert.

4. Pyrogallol. 10 *g* Pyrogallol mit 20 *g* Kaliumbicarbonat 4 Stunden auf 115° erhitzt, lieferten bei analoger Verarbeitung des Reaktionsproduktes wie bei Resorcin über 2 *g* chemisch reine Pyrogallolcarbonsäure (identifiziert durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion). Höhere Temperatur (130°) lieferte schlechtere Ausbeute an Säure.

*b)* **Bei höherem Druck (Einschlußrohr).**

1. Brenzkatechin. 10 *g* Brenzkatechin wurden mit 20 *g* Kaliumbicarbonat 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt hinterließ beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure einen dunkelgrauen Rückstand *A*, der nach dem Umkrystallisieren aus mäßig verdünntem Alkohol in breiten farblosen Nadeln krystallisierte, die eine blaue Eisenreaktion gaben und über 300° unter Gasentwicklung schmolzen. Die Verbindung wurde zur Identifizierung in das Baryumsalz übergeführt, dessen Analyse folgende Werte lieferte:

1. 0·3002 *g* gaben bei 170° 0·0352 *g* Wasser ab.
2. 0·2650 *g* bei 170° getrocknetes Salz gaben 0·1840 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

Gefunden: 1. $H_2O$: 11·7; 2. Ba: 40·9.
Berechnet: $C_8H_4O_6Ba+H_2O$: 11·9% $H_2O$; $C_8H_4O_6Ba$: 41·2% Ba.

Es war demnach Brenzkatechindicarbonsäure entstanden.
Ausbeute: 8 *g* reine Säure.

Das Filtrat von *A* wurde ausgeäthert; es enthielt eine kaum nennenswerte Menge von Brenzkatechinorthocarbonsäure und etwas Brenzkatechin.

2. Resorcin. 10 *g* Resorcin wurden mit 20 *g* Kaliumbicarbonat 2 Stunden auf 180° erhitzt; die weitere Verarbeitung erfolgte wie bei Brenzkatechin. Ergebnis: 7 *g* reine α-Resodicarbonsäure und etwas β-Resorcylsäure (festgestellt durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion).

3. Hydrochinon. 10 *g* Hydrochinon wurden mit 20 *g* Kaliumbicarbonat 5 Stunden auf 200° erhitzt und das Reaktionsprodukt wie vorhin weiter verarbeitet. Es wurden über 8 *g* einer in prächtigen Nadeln krystallisierenden Säure erhalten, die 1 Molekül Kystallwasser enthielt.

0·3561 *g* lufttrockene Substanz gaben bei 105° 0·0309 *g* $H_2O$ ab.

In 100 Teilen:

Gefunden: $H_2O$: 8·5; $C_8H_6O_6+H_2O$: Berechnet: $H_2O$: 8·3.

Beim Esterifizieren der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure wurde ein in gelben Prismen krystallisierender Ester erhalten, dessen alkoholische Lösung hellblau fluoresziert und eine grüne Eisenreaktion gibt; der Schmelzpunkt liegt bei 133°. Die Säure war demnach Hydrochinondicarbonsäure; nebenbei war auch noch etwas Gentisinsäure (durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion nachgewiesen) entstanden.

Höhere Temperatur (260 bis 270°) machte die Ausbeute an Hydrochinondicarbonsäure fast quantitativ, dagegen bewirkte schon Zusatz von 1 $cm^3$ Wasser zu den oben angegebenen Mengen von Hydrochinon und Bicarbonat Dunkelfärbung, 3 $cm^3$ Wasser machten die Reingewinnung von Säure fast unmöglich.

4. Pyrogallol. 10 $g$ Pyrogallol + 20 $g$ Kaliumbicarbonat, 4 Stunden auf 200° erhitzt, gaben bei analoger Behandlung des Reaktionsproduktes wie in den früheren Fällen blendend weiße, verfilzte Nadeln einer Säure vom Schmelzpunkt 281° und grünbrauner Eisenreaktion.

0·3862 $g$ lufttrockene Substanz gaben bei 110° 0·0780 $g$ $H_2O$ ab.

In 100 Teilen:

Gefunden: $H_2O$: 20·2; $C_8H_6O_7 + 3H_2O$ berechnet $H_2O$: 20·2.

Es war also Gallocarbonsäure entstanden; Ausbeute fast quantitativ.

5. Orcin. 5 $g$ Orcin wurden mit 10 $g$ Kaliumbicarbonat 5 Stunden auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt lieferte nach analoger Behandlung wie in den früheren Fällen eine Säure, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol lange strohgelbe Nadeln lieferte, die unter Schäumen gegen 170° schmolzen und eine blaue (mit einem Stich ins Violette) Eisenreaktion gaben. Das Baryumsalz lieferte bei der Analyse folgende Werte:

1. 0·2386 $g$ lufttrockenes Salz gaben bei 180° 0·0413 $g$ $H_2O$ ab.
2. 0·1973 $g$ bei 180° getrocknetes Salz gaben 0·0983 $g$ $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

Gefunden: 1. $H_2O$ 17·3; 2. Ba 29·3.

$C_{16}H_{14}O_8Ba + 5^1/_2\,H_2O$, ber. $H_2O$: 17·3; $C_{16}H_{14}O_8Ba$, ber. Ba 29·2.

Es war demnach Paraorsellinsäure gebildet worden.

Auch beim Erhitzen auf 260° konnte noch eine größere Menge reiner Paraorsellinsäure erhalten werden, obschon die Reingewinnung etwas erschwert war.

6. α-Resorcylsäure. 5 *g* α-Resorcylsäure wurden mit 10 *g* Kaliumbicarbonat 6 Stunden auf 260° erhitzt. Das Reaktionsprodukt hinterließ nach Behandlung mit Salzsäure ein sandiges Pulver, das aus warmem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert wurde. Man erhält so breite farblose Blättchen oder kugelige Drusen, die bei 277°[1] unter Gasentwicklung schmelzen und eine blauviolette Eisenreaktion geben.

0·1019 *g* bei 115° getrocknete Substanz gaben 0·0320 *g* $H_2O$ und 0·1833 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 3·5, C 49·0; $C_8H_6O_6$, berechnet: H 3·0, C 48·5.

Es war demnach eine Dioxybenzoldicarbonsäure entstanden, und zwar wie die Eisenreaktion zeigt, β-Resodicarbonsäure.

7. 1,5-Dioxynaphtalin. 5 *g* 1,5-Dioxynaphtalin wurden mit 10 *g* Kaliumbicarbonat 7 Stunden auf 230° erhitzt, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Es hinterblieb eine gelbe Masse, die sich in Sodalösung unter $CO_2$-Entwicklung löst und auf Zusatz von Salzsäure als gelbe Gallerte ausfällt. Aus verdünntem Alkohol kann die Säure in gelben kugeligen Krystallaggregaten erhalten werden. Beim Erhitzen in der Kapillare tritt bei 290° Zersetzung ein, es bildet sich ein braunes Destillat und (bei sehr langsamem Erhitzen) bei 300° ist vollständiges Schmelzen zu beobachten.

---

[1] Brunner und Senhofer geben den Schmelzpunkt 255° an; trotzdem unterliegt es keinem Zweifel, daß tatsächlich β-Resodicarbonsäure vorliegt. Die Schmelzpunktsangaben dieser Oxysäuren weichen häufig stark voneinander ab. B. und S. geben für α-Resodicarbonsäure den Schmelzpunkt mit 276° an. Errera fand 304°, ich 326°. Es hängt dies offenbar mit der leichten Zersetzlichkeit der Säuren zusammen, infolge deren sehr leicht Verunreinigung mit den Zersetzungsprodukten eintritt.

Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0·2798 *g* bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·0831 *g* $H_2O$ und 0·5954 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 3·3, C 58·1; $C_{12}H_8O_6$, ber.: H 3·3, C 58·1.

Es war demnach eine Dioxynaphtalindicarbonsäure entstanden. Die alkoholische Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung.

Baryumsalz. Das Salz wurde durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt; es schied sich aus der heißen Lösung in schmalen, gelblichen Blättern aus.

1. 0·2340 *g* lufttrockenes Salz gaben bei 170° 0·0291 *g* $H_2O$ ab.
2. 0·2049 *g* bei 170° getrocknetes Salz gaben 0·1235 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

1. Gefunden: $H_2O$ 12·4; $C_{12}H_6O_6Ba + 3H_2O$, ber.: $H_2O$ 12·4.
2. Gefunden: Ba 35·4; $C_{12}H_6O_6Ba$, ber.: Ba 35·8.

Calciumsalz. Dieses Salz wurde aus dem Ammoniumsalz durch Umsetzung mit Calciumchlorid als krystallinischer Niederschlag erhalten.

1. 0·1510 *g* lufttrockenes Salz gaben bei 190° 0·0414 *g* $H_2O$ ab.
2. 0·1096 *g* bei 190° getrocknetes Salz gaben 0·0536 *g* $CaSO_4$.

In 100 Teilen:

1. Gefunden: $H_2O$ 27·4; $C_{12}H_6O_6Ca + 6H_2O$, ber.: $H_2O$ 27·4.
2. Gefunden: Ca 14·4; $C_{12}H_6O_6Ca$, ber.: Ca 14·0.

Silbersalz. Als weißer Niederschlag durch Fällung der Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat erhalten.

0·2158 *g* getrocknetes Salz (kein Krystallwasser) gaben 0·1300 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

Gefunden: Ag 45·4; $C_{12}H_6O_6Ag_2$, ber.: Ag 46·7.

Ammoniumsalz. Die heiße ammoniakalische Lösung der Säure scheidet beim Erkalten das Ammoniumsalz in

schönen Nadeln aus. Die Zusammensetzung des Salzes ergab sich aus der Analyse des Calciumsalzes, das aus ihm dargestellt wurde.

Von den Eigenschaften der Säure sei noch angeführt, daß die Lösungen der Alkalisalze blaue Fluoreszenz zeigen und sehr leicht ausgesalzen werden.

Sowohl die freie Säure als auch die Alkalisalze lassen sich auf der Wollfaser[1] fixieren; bei nachfolgender Behandlung mit Chromsäure oder Chromaten werden dann braune Töne von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften erzeugt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß es sich für die Darstellung der Säure als vorteilhaft erwiesen hat, die Reaktion bei Gegenwert eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie Trichlorbenzol, Nitrobenzol, zweckmäßig unter Rühren vorzunehmen.

8. 1,6-Dioxynaphtalin. 5 *g* 1,6-Dioxynaphtalin wurden mit 4 *g* Pottasche und 10 *g* Kaliumbicarbonat 5 Stunden auf 180° erhitzt. Der harte Rückstand wurde mit Salzsäure verrieben, abgesaugt und das ungelöst gebliebene durch Sodalösung in Lösung gebracht; aus dieser Lösung schied Salzsäure eine gelbe Substanz aus, die aus heißem Wasser in sternförmig gruppierten, schmalen Prismen erhalten wurde.

1. 0·2160 *g* Substanz (über Schwefelsäure im Exsikkator) gaben bei 110° 0·0089 *g* $H_2O$ ab.

2. 0·2071 *g* bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·0751 *g* $H_2O$ und 0·4912 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

1. Gefunden: $H_2O$ 4·1; $C_{11}H_8O_4 + {}^1/_2H_2O$, ber.: $H_2O$ 4·2.

2. Gefunden: H 4·1, C 64·7; $C_{11}H_8O_4$, ber.: H 4·0, C 64·7.

Es war demnach eine Dioxynaphtalinmonocarbonsäure entstanden.

Die Säure ist in kaltem Alkohol und Eisessig leicht löslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich. Benzol löst nur Spuren. Zum Krystallisieren eignet sich am besten heißes Wasser oder verdünnter Alkohol.

[1] Mitteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

Die Säure schmilzt bei 200° unter Schäumen und gibt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Baryumsalz. Durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat hergestellt. Es krystallisiert aus heißem Wasser in fast farblosen Nadeln, die 8 Moleküle Krystallwasser enthalten.

1. 0·3085 *g* lufttrockenes Salz gaben bei 130° 0·0644 *g* $H_2O$ ab.
2. 0·1274 *g* lufttrockenes Salz gaben 0·0434 *g* $BaSO_4$.
3. 0·2441 *g* bei 130° getrocknetes Salz gaben 0·1050 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

1. Gefunden: $H_2O$ 20·9; $C_{22}H_{14}O_8Ba + 8H_2O$, ber.: $H_2O$ 21·0.
2. Gefunden: Ba 20·0; $C_{22}H_{14}O_8Ba + 8H_2O$, ber.: Ba 20·0.
3. Gefunden: Ba 25·3; $C_{22}H_{14}O_8Ba$, ber.: Ba 25·3.

Wird das 1,6-Dioxynaphtalin mit Kaliumbicarbonat allein erhitzt, so ist die Reindarstellung der Säure schwieriger.

Höhere Temperaturen (260°) lieferten dunkle Reaktionsprodukte, aus denen nichts Brauchbares gewonnen werden konnte.

Aus 1,4-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Dioxynaphtalin konnten durch Erhitzen mit Bicarbonaten keine Säuren erhalten werden.

## *B.* Einwirkung von trockenen Bicarbonaten auf mehrwertige Phenole bei Gegenwart von aromatischen Amidokörpern.

### *a)* Zusatz von Anilin.

Resorcin. 10 *g* Resorcin wurden mit 20 *g* Kaliumbicarbonat und 20 $cm^3$ Anilin 4 Stunden im Kohlendioxydstrom am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert, die Ausscheidung abgesaugt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden hellbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 304° erhalten, die eine rote Eisenreaktion gaben.

0·2233 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·0652 *g* $H_2O$ und 0·3996 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 3·3, C 48·8; $C_8H_6O_6$, ber.: H 3·1, C 48·5.

Es war demnach α-Resodicarbonsäure entstanden; die Ausbeute war nur gering (2 *g*).

Aus dem sauren Filtrat von der α-Resodicarbonsäure konnte durch Äther etwas β-Resorcylsäure (identifiziert durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion) gewonnen werden.

Die Anwendung von Natriumbicarbonat an Stelle des Kaliumsalzes lieferte keine nennenswerte Menge an Säure, hingegen wird durch Ersatz des Anilins durch *o*-Toluidin die Ausbeute scheinbar etwas erhöht.

Brenzkatechin und Hydrochinon lieferten bei analoger Behandlung keine Säuren.

### *b)* Zusatz von Diphenylamin.

1. Resorcin. 10 *g* Resorcin wurden mit 20 *g* Kaliumbicarbonat und 20 *g* Diphenylamin im Kohlendioxydstrom 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit heißem Wasser behandelt, hierauf erkalten gelassen und abgesaugt. Das Filtrat lieferte nach dem Ansäuern eine Ausscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gelbliche Krystalle lieferte, die eine rote Eisenreaktion gaben und bei 308° schmolzen. Es war demnach α-Resodicarbonsäure entstanden. Ausbeute $5^1/_2$ *g* reine Säure. Der Mutterlauge der α-Resodicarbonsäure konnte durch Äther noch $^1/_2$ *g* β-Resorcylsäure entzogen werden.

Brenzkatechin und Hydrochinon lieferten auch bei Anwendung von Diphenylamin keine nachweisbaren Mengen von Säuren.

2. Pyrogallol. 10 *g* Pyrogallol wurden mit 20 *g* Kaliumbicarbonat und 20 *g* Diphenylamin 3 Stunden im Kohlendioxydstrom am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsprodukt

---

[1] Durch wiederholtes vorsichtiges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol kann der Schmelzpunkt der α-Resodincarbonsäure auf 326° erhöht werden.

analog wie bei Resorcin aufgearbeitet. Es konnten so nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblose, schmale Prismen erhalten werden, die mit Eisenchlorid in großer Verdünnung eine blauschwarze, bei größerer Konzentration eine grünbraune Färbung gaben und bei 217° schmolzen.

0·2912 *g* bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·0938 *g* $H_2O$ und 0·5270 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 3·6, C 49·4; $C_7H_6O_5$, ber.: H 3·6, C 49·4.

Es war demnach Pyrogallolcarbonsäure gebildet worden.

---

Erwähnt sei, daß auch Phenol beim Kochen mit Diphenylamin und Kaliumbicarbonat eine allerdings sehr geringe Menge Salicylsäure lieferte.

### *C.* Einwirkung von trockenem Kaliumbicarbonat auf Resorcin bei Gegenwart von Cetylalkohol.

10 *g* Resorcin wurden mit 20 *g* Kaliumbicarbonat und 20 *g* Cetylalkohol 4 Stunden im Kohlendioxydstrom am Rückflußkühler erhitzt, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und die Lösung angesäuert: die ausfallende Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 308° und gab sich hierdurch wie auch durch die rote Eisenreaktion als α-Resodicarbonsäure zu erkennen. Ausbeute $1^1/_2$ *g* reine Säure.

---

# Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische Untersuchung

## VII. Mitteilung

# Versuche zur Darstellung kathodischer, funkender Abscheidungen aus glycerinhaltigen Eisensalzlösungen bei Zusatz anderer Salze, im besondern von Cerochlorid

Von

**Robert Kremann, Rudolf Schadinger und Richard Kropsch**

(Mit 3 Tafeln)

Ausgeführt mit Hilfe von Subventionen aus dem Scholz-Legat der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1916)

In der VI. Mitteilung[1] hat der eine von uns gemeinsam mit J. Lorber festgestellt, daß man aus Bädern, die in zirka 75prozentigem Glycerin $FeSO_4 . 7\,aq$ und $MgCl_2 . 6\,aq$ im Verhältnis $0{\cdot}7 — 1{\cdot}5$ enthalten, kathodische Kohlenstoff- und Magnesiumhaltige, oxydische Eisenabscheidungen erhält, die beim Ritzen mit Metallkanten oder Spitzen funken. Es war dort festgestellt worden, daß für die Pyrophorität derartiger kathodischer Abscheidungen eine ganz bestimmte eng begrenzte Wahl der Temperatur und Stromdichteverhältnisse sowie der Badzusammensetzung nötig ist, sowohl was das gegenseitige Verhältnis der Salze als die Zusammensetzung des Glycerin-Wassergemisches anlangt. Es war aber auch festgestellt worden, daß der Magnesiumgehalt primär nicht als Träger der Pyrophorität der genannten kathodischen Abscheidungen aufzufassen ist, indem u. a. bei Ersatz des $MgCl_2$ im

[1] Monatshefte für Chemie, *35*, 1387 (1914).

Bade durch $NH_4Cl$ gleichfalls, wenn auch schwächer funkende Abscheidungen erhalten wurden.

In weiterer Verfolgung der Untersuchungen über die Abscheidung von funkenden Kathodenprodukten aus glycerinhaltigen Eisensalzlösungen haben wir untersucht, in welcher Weise einerseits verschiedene andere Zusätze, andrerseits Ersatz der bisher verwendeten Salze durch andere auf die Eigenschaften und Zusammensetzung im besonderen auf das Funkenphänomen der kathodischen Abscheidungen wirkt. Vor allem war es hier naheliegend, das Magnesiumchlorid durch Cerochlorid zu ersetzen. Es war zu erwarten, daß dann in den kathodischen Abscheidungen das Magnesium durch Cer ersetzt, ja vielleicht Cer, das edler als Magnesium ist, in größeren Beträgen mit abgeschieden werden würde. Da nun Cer-Eisenlegierungen bestimmter Zusammensetzung mit einem größeren oder geringeren Oxydgehalt das Prototyp der pyrophoren Legierungen, das Auermetall, darstellen, war zu erwarten, daß man kathodische Abscheidungen erhalten würde, die das Funkenphänomen mit besonderer Stärke zeigen würden, man also auch auf dem von uns eingeschlagenen Wege zu einem technisch brauchbaren Material käme. Die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche lassen sich also in zwei Gruppen teilen:

I. Die verschiedenen Versuche, in denen zu den bisher verwendeten Bädern verschiedene Zusätze gemacht wurden, beziehungsweise einzelne Salze, beziehungsweise das Glycerin der bisher verwendeten Bäder durch andere Salze, beziehungsweise durch Äthylalkohol ersetzt wurden.

II. Die Versuche, bei denen das bisher verwendete Magnesiumchlorid im besonderen durch Cerochlorid ersetzt wurde, bei Verschiedenheit des Verhältnisses der beiden Salze, beziehungsweise von Wasser und Glycerin im Bade.

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß bei keinem der angestellten Versuche eine wesentliche Besserung des Funkenphänomens der kathodisch abgeschiedenen Niederschläge, gegenüber den in der VI. Mitteilung beschriebenen, aus $FeSO_4$-$MgCl_2$-Bädern erhaltenen, beobachtet werden konnte.

In den allermeisten Fällen trat im Gegenteil eine Verminderung in der Intensität des Funkens ein. Nur in einzelnen Fällen, in denen cerreiche Abscheidungen (mit Cergehalten bis über 30%) erhalten wurden, war die Intensität des Funkenphänomens etwa gleich wie bei den in dieser Beziehung die günstigsten Verhältnisse zeigenden kathodischen Abscheidungen aus $FeSO_4$-$MgCl_2$-Bädern mit 75prozentigem Glycerin, die Festigkeit jedoch etwas größer als bei diesen Materialien.

Während man bei den Abscheidungen aus $FeSO_4$-$MgCl_2$-Bädern in ungefähr 75prozentigem Glycerin ein Intensitätsmaximum des Funkenphänomens beobachtet, scheint dieses bei den $FeSO_4$-$CeCl_3$-Bädern einem geringeren Glyceringehalt zu entsprechen.

Im Hinblick auf den Umstand, daß auf Grund unserer Versuche auf den von uns eingeschlagenen Wegen die Herstellung von technisch brauchbaren funkenden Materialien nicht gelingt — abgesehen von der durch den großen Glycerinverbrauch bedingten Kostspieligkeit eines solchen Verfahrens —, wesentlich neue theoretische Gesichtspunkte sich nicht finden ließen, haben wir die einschlägigen Versuche über die kathodischen Abscheidungen aus Glycerin-Wassergemischen einem gewissen Abschluß zugeführt.

## Experimenteller Teil.

### I. Versuche ohne Cerochlorid.

Die Ergebnisse der einschlägigen Versuche sind in Tabelle I mitgeteilt.

1. Zusatz von Salzsäure. Einem Bad, entsprechend einer Zusammensetzung, bei der gut pyrophore Abscheidungen erzielt worden waren (entsprechend Versuch 4, III, 1, *A* der Tabelle I der VI. Mitteilung) — wir wollen ein solches der Kürze halber als »Normalbad« bezeichnen —, wurden 5 $cm^3$ konzentrierte Salzsäure zugesetzt (Versuch 1 der Tabelle I dieser Mitteilung). Die Zusammensetzung des Kathodenmaterials ist fast die gleiche wie ohne Zusatz von Salzsäure, nur ist der Magnesiumgehalt etwas geringer. Hingegen zeigt die Abscheidung nicht das in der VI. Mitteilung erwähnte

Tabelle 1.

Stromstärke 0·1; Stromdichte pro Quadratdezimeter 0·26 Ampere; Zimmertemperatur.

| Nummer des Versuches | Badzusammensetzung: In 300 *g* Glycerin + 100 *g* Wasser sind enthalten | Badspannung in Volt | Gewichtszunahme des Cu-Voltmeters | Menge der gelösten Eisenanode | Menge der kathodischen Abscheidung | Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung: % Fe | % C | % Mg | % andere Stoffe | Bemerkung über die Natur der kathodischen Abscheidung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 112 *g* $FeSO_4.7\,aq$ + 112 *g* $MgCl_2.6\,aq$ + 5 $cm^3$ konz. HCl | 3·7 | 3·15 | 2·83 | 2·27 | 88·21 | 2·77 | 0·17 | — | Glatt, hart, abblätternd, nicht pyrophor |
| 2 | 112 *g* $FeSO_4.7\,aq$ + 112 *g* $MgCl_2.6\,aq$ + 20 *g* Zitronensäure | 4·3 | 2·03 | 2·47 | 1·20 | 88·7 | 3·84 | 0·46 | — | Teilweise schwarz, pulverig und etwas pyrophor |
| 3 | 112 *g* $FeSO_4.7\,aq$ + 112 *g* $MgCl_2.6\,aq$ + 40 *g* $SrCl_2.6\,aq$ | 4·0 | 2·12 | 2·30 | 0·93 | 92·7 | 1·15 | Spuren | 0·0% Sr | Hart, glatt, metallisch, in der Kälte nicht, etwas beim Erwärmen pyrophor |
| 4 | 112 *g* $FeSO_4.7\,aq$ + 56 *g* $MgCl_2.6\,aq$ + 56 *g* $NiSO_4.7\,aq$ | 3·9 | 3·03 | 2·62 | 2·00 | 85·3 | 0·40 | 2·1 | 11·8% Ni | Metallisch glänzend, beim Erwärmen schwach pyrophor |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 130 *g* $FeSO_4$.7 aq + 90 *g* $MgCl_2$.6 aq + 60 *g* $Al_2SO_4$.18 aq | 5·9 | 3·41 | 2·95 | 3·28 | 66·45 | 1·38 | 1·28 | Spuren Al | Schwarz, nicht metallisch, blasig und brüchig, nicht pyrophor |
| 6 | 130 *g* $FeSO_4$.7 aq + 100 *g* $MgCl_2$.6 aq + 40 *g* $Cr_2(SO_4)_3$.18 aq | 4·0 | 7·77 | 7·06 | 7·46 | 69·27 | 1·17 | 1·6 | Spuren von Cr | Schwarz, nicht metallisch, blasig und brüchig, nicht pyrophor |
| 7 | 65 *g* $FeCl_3$.12 aq + 112 *g* MgCl.6 aq | 2·0 | 2·17 | 2·35 | 1·02 | 91·07 | 4·07 | 0·45 | — | Schwarz, pulverig, nicht pyrophor |
| 8 | 65 *g* $FeCl_3$.12 aq + 180 *g* MgCl.6 aq | 3·3 | 3·90 | 3·67 | 2·70 | 80·08 | 3·30 | 0·71 | — | Weich, pulverig, nicht pyrophor |
| 9 | 112 *g* $FeSO_4$.7 aq + 93 *g* $MgSO_4$.7 aq | ca. 10 | 2·71 | 1·12 | 2·26 | 87·2 | 2·27 | 0·25 | — | Metallisch, hart, glänzend, nicht pyrophor |
| 10 | 112 *g* $FeSO_3$.7 aq + 148 *g* $MgSO_4$.7 aq | ca. 10 | 3·92 | 1·63 | 2·80 | 77·4 | 3·3 | 0·52 | — | Weich, pulverig, nicht metallisch und nicht pyrophor |
| | In 225 *g* Äthylalkohol und 150 *g* Wasser sind enthalten: | | | | | | | | | |
| 11 | 85 *g* $FeSO_4$.7 aq + 112 *g* $MgCl_2$.6 aq | 1·8 | 3·48 | 3·10 | 3·58 | 69·1 | 0·60 | 3·73 | — | Samtschwarz, kittähnlich, erinnert an die Abscheidung aus wässerigen $FeSO_4$-$MgCl_2$-Bädern |

»Kugelphänomen« bei der mikrographischen Untersuchung, sie ist glatt, hart, vom Grundmaterial abblätternd und nicht pyrophor. Salzsäurezusatz zum Bade hat also nicht die Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung, wohl aber deren Form geändert und ihre Pyrophorität vernichtet. Dieser Versuch kann also als ein erneuter Beweis dafür aufgefaßt werden, daß neben der Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung deren Form mit das Funkenphänomen bedingt.

2. Zusatz von Zitronensäure. Setzt man dem Normalbad statt 5 $cm^3$ konzentrierter HCl 40 $g$ Zitronensäure zu, bleibt die Zusammensetzung (siehe Versuch 2 der Tabelle I dieser Mitteilung) des Kathodenproduktes bezüglich des Eisen- und Magnesiumgehaltes die gleiche wie bei Verwendung des Normalbades ohne jeglichen Zusatz (Versuch 4, III, 1, *A* der Tabelle I der VI. Mitteilung), wogegen der Kohlenstoffgehalt begreiflicherweise etwas hinaufgeht. Was die Eigenschaften der Abscheidung anlangt, so ist diese bei Zusatz von Zitronensäure mehr pulverig, weniger konsistent und nur schwach pyrophor. Es vermindert also auch Zitronensäurezusatz stark die Intensität des Funkenphänomens.

3. Zusatz von Strontiumchlorid. Zusatz von 40 $g$ $SrCl_2.6\,aq$ zum Normalbade bewirkt in der kathodischen Abscheidung Erhöhung des Eisengehaltes, Verminderung des Kohlenstoff- und Magnesiumgehaltes. Strontium läßt sich in der kathodischen Abscheidung nicht nachweisen. Im Zusammenhang mit ihrer Zusammensetzung erscheint die Abscheidung von ausgeprägt metallischem Charakter. Sie ist glatt und beim Ritzen bei Zimmertemperatur funkt sie nicht. Ein Funken beobachtet man erst, wenn die Abscheidung mäßig erwärmt wird. Strontiumchloridzusatz vermindert also die Intensität der Pyrophorität der kathodischen Abscheidung auf ein Mindestmaß.

4. Teilweiser Ersatz von $MgCl_2.6aq$ durch $NiSO_4.7aq$. Bei Ersatz der Hälfte des $MgCl_2.6\,aq$ des »Normalbades« durch Nickelsulfat ($NiSO_4.7\,aq$) erhält man kathodisch eine im allgemeinen harte, glatt aussehende, in der Kälte nicht, beim Erwärmen schwach pyrophore Abscheidung. Bei der mikrographischen Untersuchung erinnert die Abscheidung an ihrer Oberfläche (siehe Fig. 1, Taf. I, dieser Mitteilung) an die

schwach pyrophore Abscheidung, die laut der VI. Mitteilung aus $MgCl_2$-freiem Bade bei Zusatz von $NH_4Cl$ erhalten wurde. Wie dort (siehe Taf. III, Fig. 18, der VI. Mitteilung) besteht die Oberfläche aus kugelförmigen Aggregaten verschiedener Größe und unregelmäßiger Verteilung.

In der Abscheidung ist naturgemäß ein Teil des Eisens durch Nickel ersetzt, der Magnesiumgehalt ist verhältnismäßig hoch, $2 \cdot 1\,\%$, was sich daraus erklärt, daß bekanntlich Nickel bei seiner Abscheidung eine relativ größere Tendenz zur Mitnahme von Magnesium aus dem Bade zeigt als ceteris paribus Eisen.[1] Der Kohlenstoffgehalt scheint stark herabgedrückt. Das Kathodenmaterial scheint aber wenig homogen zu sein, was aus der Verschiedenheit der in einer polierten Stelle des Materials beobachteten Ritzstreifen hervorgeht. Mit dem Martens'schen Ritzhärteprüfer wurden bei einer Belastung von 20 *g* die folgenden Strichbreiten in Teilstrichen des Okularmikrometers (1 Teilstrich $= 0 \cdot 44\,\mu$) gefunden:

64·5, 56·5, 40·0, 35·0, 50, 64·5, 77·5, 72·5, 43·5, 36·5, 31, 31·5, 29·0, 30·0.

Die schmalen Striche um 30 liegend entsprechen ungefähr der Härte der elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen (siehe I. Mitteilung, Tabelle IX, 30 Teilstriche = 0·30 Umdrehungen), die breiten Striche, gegen 70 herum, der Größenordnung nach den Strichbreiten, wie sie magnesiumhaltiges metallisches Eisen zeigt (siehe IV. Mitteilung, Tabelle 6). Wir dürfen also schließen, daß das Gefüge dieser Abscheidungen aus nebeneinander gelagerten Teilen reiner Nickel-Eisenlegierungen und solcher mit größerem oder geringerem Gehalt an Magnesium besteht, abgesehen von Stellen mit oxydischen Einschlüssen. Als wesentlichstes Ergebnis ist hervorzuheben, daß also auch Nickelzusatz die Pyrophorität der Abscheidungen auf ein Mindestmaß vermindert.

---

[1] Vgl. R. Kremann, Sammlung Vieweg, Heft 19. Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen. Vieweg's Verlag, 1914, p. 44 f.; A. Coehn, Zeitschr. f. Elek., *8*, 591, und A. Siemens, Zeitschr. an. Ch., *41*, 269–275.

5. und 6. Teilweiser Ersatz von $MgCl_2 . 6\,aq$ durch $Al_2(SO_4)_3 . 18\,aq$ und $Cr_2(SO_4)_3 . 18\,aq$. Teilweiser Ersatz von $MgCl_2$ durch die beiden genannten Sulfate wirkt ziemlich gleichartig. In den kathodischen Abscheidungen wird (siehe Tabelle I dieser Mitteilung) der Eisengehalt stark herabgedrückt, der Magnesiumgehalt und ebenso der Kohlenstoffgehalt geht etwas in die Höhe, gegenüber den kathodischen Abscheidungen aus dem Normalbad, Aluminium und Chrom lassen sich nur in Spuren nachweisen. Die Kathodenprodukte sind also erheblich oxydischer, was auch aus ihrem Aussehen hervorgeht, und nicht pyrophor. Bei der mikrographischen Untersuchung der Kathodenoberfläche sieht man, daß die Abscheidung bei Zusatz von Aluminiumsulfat zum Bade aus unregelmäßigen, schartig begrenzten Gebilden besteht (siehe Fig. 2, Taf. I), während die Abscheidung bei Chromsulfatzusatz zum Bade die bekannten Kugelgebilde mit Kammereinteilung, blumenkohlartige Gebilde, aufweist (siehe Fig. 3, Taf. I). Letzteres Material scheint aber ziemlich homogener Natur zu sein, indem bei Prüfung einer polierten Stelle mit dem Ritzhärteprüfer die verschiedenen Strichbreiten ziemlich gleich sind. Es wurden folgende Werte der Strichbreiten in Teilstrichen des Okularmikrometers gefunden:

57, 57, 51, 51, 52, 53, 50, 52, also 53 im Mittel.

7. und 8. Teilweiser Ersatz von $FeSO_4 . 7\,aq$ durch $FeCl_3 . 12\,aq$. Ersetzt man im eingangs beschriebenen Normalbad das $FeSO_4 . 7\,aq$ durch $FeCl_3 . 12\,aq$, so erhält man nach erfolgter teilweiser Reduktion von $FeCl_3$ im Bad eine schwärzliche, pulverige, nicht pyrophore Abscheidung von etwas höherem Eisengehalt. Durch gleichzeitige Steigerung des Magnesiumgehaltes im Bad sinkt der Eisengehalt der Abscheidung, während ihr Charakter im allgemeinen unverändert bleibt; nur ist sie etwas weicher. Der geschilderte Charakter dieser Abscheidungen kommt auch bei der mikrographischen Betrachtung (siehe Fig. 4, Taf. I) zum Ausdruck, wo man das kleinkörnige und lose (pulverige) Gefüge sieht. Pyrophor sind diese Abscheidungen nicht.

9. und 10. Ersatz von $MgCl_2.6\,aq$ durch $MgSO_4.7\,aq$. Bei Ersatz von $MgCl_2.6\,aq$ im Normalbad durch $MgSO_4.7\,aq$ bleibt die Zusammensetzung der kathodischen Abscheidungen gleich, sie weist metallischen Habitus auf, ist hart und glänzend, im Kleingefüge sieht man schildbuckelartige Erhebungen (siehe Fig. 5, Taf. I) größeren Kalibers als bei den bisherigen Abscheidungen beobachtet wurde. Sie ist nicht pyrophor. Wird der Magnesiumsulfatgehalt im Bade gesteigert, vermindert sich der metallische Charakter der Abscheidung, ohne daß Pyrophorität aufträte.

## II. Versuche mit Cerochlorid bei bestimmtem Verhältnis der beiden Salze in 75prozentigem Glycerin.

1. Versuch »*A*«. Nachdem sich nach obigem ergeben hatte, daß für die Abscheidung pyrophorer Kathodenprodukte aller Wahrscheinlichkeit nach ein ganz bestimmtes Verhältnis bestimmter Metallsulfate und Chloride, also gleichzeitige Anwesenheit von Sulfat- und Chlorion nötig ist, in sulfat- oder chloridfreien Bädern pyrophore kathodische Abscheidungen nicht erzielt werden, haben wir das Magnesiumchlorid im erwähnten »Normalbade« durch Cerochlorid ersetzt, obschon infolge der Schwerlöslichkeit von Cerosulfat eine Fällung dieses Salzes infolge der Anwesenheit von Ferrosulfat im Bade zu erwarten war.

In einer Mischung von 300 *g* Glycerin und 100 *g* Wasser ließen sich je 100 *g* Ferrosulfat.7 aq und technisches Cerochlorid nicht zur Lösung bringen. Auch beim Vermischen der klaren Lösungen der einzelnen Salze kam es zur Abscheidung eines weißen Niederschlages, der jedoch, wie durch Restanalysen festgestellt wurde, nicht reines Cerosulfat, sondern vermutlich ein Doppelsalz mit Ferrosulfat darstellt.

Wir verwendeten nun zunächst (Versuch »*A*«) die beim längeren Rühren von 300 *g* Glycerin und je 100 *g* Wasser, Ferrosulfat und technischem Cerochlorid entstehende Aufschwemmung als Badflüssigkeit und elektrolysierten zwischen Eisenelektroden bei einer Stromdichte von 0·26 Ampere.

Es wurde erhalten:

| | |
|---|---|
| Abscheidung im Cu-Voltameter ..... | 4·32 *g* |
| Abnahme der Eisenanode ..... | 4·40 *g* |
| Abscheidung an der Kathode ..... | 4·58 *g* |

Die kathodische Abscheidung ist schwarzgrau, wenig metallisch, brüchig und blasig und nicht pyrophor. Die Analyse der kathodischen Abscheidung ergab die folgenden Resultate:

| | |
|---|---|
| Fe ..... | 60·1 % |
| Ce[1] ..... | 26·4 % |
| C ..... | 1·6 % |

Man sieht also, daß es gelingt, Cer in größerem Maßstabe kathodisch mit Eisen abzuscheiden, jedoch mangelte unter diesen Umständen der Abscheidung der pyrophore Charakter. Während der Elektrolyse hatten sich die aufgeschwemmten ungelösten Salze am Boden abgesetzt. Wir filtrierten nun die einen honiggelben Stich zeigende Badflüssigkeit vom Bodensatz ab und unterwarfen die klare Flüssigkeit neuerdings der Elektrolyse unter den gleichen Bedingungen. Es wurden hierbei erhalten:

| | |
|---|---|
| Abscheidung im Cu-Voltameter ..... | 3·50 *g* |
| Abnahme der Eisenkathode ..... | 3·21 *g* |
| Abscheidung an der Kathode ..... | 3·35 *g* |

Die kathodische Abscheidung ist schwarzgrau, hart, fest, von metallischem Charakter, stark pyrophor und enthielt:

| | |
|---|---|
| Fe ..... | 62·4 % |
| Ce ..... | 32·9 % |
| C ..... | 1·2 % |

Das Kleingefüge der Oberfläche dieser pyrophoren Abscheidung zeigt (siehe Fig. 6, Tabelle I) eine noch feinere Verteilung der hier schärfer kantigen Teilaggregate als z. B. die Abscheidung des pyrophoren Materials aus $MgCl_2$-haltigen

[1] Bei Fällung des Cers wurde naturgemäß statt reinem Cerioxyd ein sogenanntes »buntes Erdgemisch« erhalten. In den Analysendaten wurde hier wie im folgenden dieses auf reines Cer umgerechnet.

Bädern, die sich durch größere, ausgeprägt kugelförmige Teilaggregate auszeichnen (siehe die Fig. 15 bis 17 der Taf. III der VI. Mitteilung). Es erinnert die Oberflächenstruktur vielmehr an die in Fig. 12, Taf. II, der VI. Mitteilung wiedergegebene von nahezu reinem Eisen, wie es aus $MgCl_2$-haltigen wässerigen Bädern von Ferrosulfat erhalten wurde.

Das polierte Material weist bei einer Belastung von 20 *g* folgende Strichbreiten in Teilstrichen des Okularmikrometers auf:

21·5, 21·5, 21·5, 21·0, 24·5, 23·0, 24·5, 25·0, 22·5.

Die kathodische Abscheidung erscheint also ziemlich homogen und ziemlich hart, mit einer mittleren Strichbreite von 23 Teilstrichen, die um den Mittelwert nur wenig schwankt, härter und homogener als die pyrophoren Abscheidungen aus $MgCl_2$-haltigen Bädern (vgl. Material $4_{VIII}$ der Tabelle I, VI. Mitteilung) mit einer mittleren Strichbreite von 27 Teilstrichen, die zwischen den Werten 19 bis 32·5 schwankt, und härter als das aus $MgCl_2$-freiem, $NH_4Cl$-haltigem Bad gewonnene, schwach pyrophore Material mit einer mittleren Strichbreite von 30 Teilstrichen.

Als wichtigstes Resultat ist die Beobachtung hervorzuheben, daß es unter den geschilderten Versuchsbedingungen in der Tat gelingt, kathodische Abscheidungen von metallischem Charakter mit einem Cergehalt bis gegen 30% zu erzielen, die verhältnismäßig gut pyrophor sind.

Wir haben nun im weiteren untersucht, in welcher Weise Änderungen der Versuchsbedingungen bei Verwendung des obigen Bades »*A*« den Charakter der Abscheidungen in bezug auf die Pyrophorität beeinflussen.

2. Die Aufschwemmung von je 100 *g* $FeSO_4.7\,aq$ und Cerochlorid in 400 $cm^3$ 75prozentigem Glycerin wurde nun zirka $24^h$ mit einer Stromdichte von 1·5 Ampere/$dm^2$ zwischen Eisenelektroden elektrolysiert. Die bei Durchgang von einer Elektrizitätsmenge von 37.200 Coulomb erhaltene kathodische Abscheidung von 10·34 *g* war in Übereinstimmung mit dem sub 1 beschriebenen eine bröslige, wenig metallische. Die nach 24stündiger Verwendungsdauer filtrierte dunkelgrüne Bad-

flüssigkeit wurde nun mit einer Stromdichte von 0·5 Ampere/$dm^2$ elektrolysiert. Unter Zuführung einer Elektrizitätsmenge von 13.480 Coulombs wurde 1·97 $g$ einer kathodischen Abscheidung erhalten, die wohl äußerlich metallischen Charakter besaß, aber äußerst brüchig und nicht pyrophor war. Bei weiterer Fortsetzung der Elektrolyse bei einer Stromdichte von 0·4 Ampere/$dm^2$ wurden nach Zuführung von 8733 Coulombs 2·5 $g$ einer kathodischen Abscheidung von stärker hervortretendem metallischen Habitus erhalten, die in ihrer Konsistenz wohl immer noch stark brüchig, aber etwas fester als die vorige und schwach pyrophor war.

3. Das dem Versuch »*A*« entsprechende Bad wurde vor der Elektrolyse filtriert und die klare honiggelbe Flüssigkeit bei einer Stromdichte von 1·85 Ampere unter Zufuhr von 45.020 Coulombs elektrolysiert. Die erhaltene kathodische Abscheidung von 4·95 $g$ stellt eine schwarze, kohlige, wenig metallische Abscheidung dar. Setzt man mit diesem Bade die Elektrolyse nun mit einer Stromdichte von 0·45 Ampere/$dm^2$ fort, erhält man nach Zuführung von 11.050 Coulombs 1·80 $g$ einer kathodischen Abscheidung, die schwach pyrophor, jedoch stark brüchig ist.

4. Elektrolysiert man das dem Versuch »*A*« entsprechende Bad nach erfolgter Filtration von vornherein mit einer geringeren Stromdichte von 1·1 Ampere/$dm^2$, so erhält man nach Zuführung von 24.690 Coulombs 6·18 $g$ einer Abscheidung, die den äußeren Habitus der bekannten pyrophoren Eisenabscheidungen aus Glycerinbädern (Kugelphänomen) zeigt, jedoch so brüchig ist und vom Kathodenmaterial abbröselt, daß die Probe auf Pyrophorität nicht anstellbar war. Setzt man mit diesem Bade die Elektrolyse bei niederer Stromdichte, 0·36 Ampere/$dm^2$, fort, so erhält man bei Zufuhr von 22.620 Coulombs 6·13 $g$ einer vom Kathodenmaterial leicht ablösbaren, spröden, ziemlich pyrophoren Abscheidung. Bei weiterer Fortsetzung dieses Versuches bei Stromdichten von 0·24 Ampere erhält man bei Zufuhr von 29.540 Coulombs 6·60 $g$ einer Abscheidung, die kräftig pyrophor ist.

5. Setzt man bei Verwendung des filtrierten Bades *A* die Stromdichte zu Beginn der Elektrolyse noch mehr herab:

0·4 Ampere/$dm^2$, so erhält man bei Zufuhr von 9.350 Coulombs 2·58 $g$ einer ziemlich harten metallischen Abscheidung, die schwach pyrophor ist. Bei weiterer Fortsetzung des Versuches bei gleicher Stromdichte zeigte die nach Zufuhr von 91·69 Coulombs erhaltene Abscheidung von 2·58 $g$ den gleichen äußeren Habitus, doch stieg die Intensität der Pyrophorität.

Zusammenfassend darf als Ergebnis der bisherigen Versuche gesagt werden, daß es sich im allgemeinen zwecks Gewinnung pyrophorer Abscheidungen empfiehlt, sich niedriger Stromdichten vom Beginn der Elektrolyse an zu bedienen. Die Abscheidungen während der ersten 24$^h$ eines Versuches sind nicht oder, wenn die Badflüssigkeit keine ungelösten Salze enthält, also in filtriertem Zustande in Verwendung kommt, nur schwach pyrophor. Kräftig pyrophor und von größerer Konsistenz sind meist erst die zweiten Abscheidungen nach zirka 24stündiger Verwendungsdauer eines Bades.

Man darf also schließen, daß sich die für die Abscheidung pyrophorer Legierungen unter den angewendeten Badzusammensetzungen geeigneten Bedingungen erst im Laufe der Elektrolyse herstellen, die zweckmäßig von vornherein mit niedrigen Stromdichten zu erfolgen hat. Eine weitere Notwendigkeit ist die Verwendung klarer Lösungen ohne Bodenkörper. Dieser kann sowohl vor der Elektrolyse oder aber auch nach einiger Zeit der Elektrolyse entfernt werden.

### III. Versuche bei wechselndem Verhältnis der beiden Salze in 75prozentigem Glycerin.

Zwecks Untersuchung des Einflusses des Mischungsverhältnisses beider Salze im Bade selbst haben wir auf Grund entsprechender analytischer Versuche solche Mischungsverhältnisse von $FeSO_4.6\,aq$ und technischem Cerochlorid aufgesucht, die in dem von uns verwendeten 75prozentigen Glycerin bis auf leichte Trübungen homogene Lösungen liefern. Die aus solchen Lösungen hergestellten Bäder haben wir nun unter wechselnden Versuchsbedingungen elektrolysiert. Die folgende Tabelle 2 gibt die diesbezüglichen Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 2.

| Versuchs-nummer | Badzusammensetzung auf 1 *l* 75% Glycerin | | Stromstärke | Stromdichte | Gewichtsabnahme der Fe-Anode | Gewichtszunahme des Cu-Voltameters | Menge der kathodischen Abscheidung | Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung | | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $FeSO_4$ | $Ce_2Cl_3$ | in Ampère | | | | | % Fe | % Ce | |
| $I_0$ | 90 | 20 | 0·2 | 1·00 | 2·829 | 4·02 | 0·17 | n. a.[1] | n. a. | — |
| $I_{00}$ | 90 | 20 | 0·1 | 0·50 | 1·295 | 1·88 | 0·09 | n. a. | n. a. | — |
| I | 90 | 21 | 0·05 | 0·25 | 1·68 | 1·70 | 4·89 | n. a. | n. a. | Kohlige Abscheidung |
| $I_1W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 1·41 | 2·10 | 0·5 | n. a. | n. a. | Kohlige Abscheidung |
| $I_2W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 1·70 | 2·31 | 1·10 | 15·8 | 0·0 | Kohlige Abscheidung |
| 2 *c* | 180 | 50 | 1·0 | 5 | 14·28 | 41·210 | 7·141 | 16·0 | 0·0 | Kohlige Abscheidung |
| 2 *b* | 180 | 50 | 0·5 | 2·5 | 14·410 | 16·11 | 3·010 | 65·3 | 0·0 | Metallische Abscheidung |
| 2 *a* | 180 | 50 | 0·2 | 1·00 | 8·050 | 10·25 | 4·120 | 85·65 | 0·0 | Metallische Abscheidung |
| II | 180 | 53 | 0·05 | 0·25 | 2·66 | 3·20 | 1·66 | 36·9 | 0·0 | Metallische, oxydische Abscheidung, kohlig |
| $II_1W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 2·18 | 3·91 | 3·24 | n. a. | n. a. | Kohlige Abscheidung |
| $II_2W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 2·31 | 3·29 | 3·37 | 17·2 | 0·0 | Kohlige Abscheidung |
| III | 90 | 120 | 0·05 | 0·25 | 3·35 | 2·45 | 16·74 | 29·66 | 4·8 | Kohlig (torfähnlich) |
| $III_1W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 3·65 | 0·68 | 16·1 | n. a. | n. a. | Kohlig (torfähnlich) |
| $III_2W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 2·50 | 1·63 | 14·51 | 14·25 | 13·6 | Kohlig (torfähnlich) |

[1] Hier wie in folgender Tabelle 3 bedeutet »n. a.« nicht analysiert.

Diese Versuche lassen sich in bezug auf die Badzusammensetzung in zwei Serien teilen: solche, bei denen ein Überschuß an Ferrosulfat, und solche, bei denen ein Überschuß an Cerochlorid vorhanden ist.

Zunächst wollen wir die Versuche der ersteren Reihe besprechen. Bei einem Bad, in dem auf 1 *l* 90 *g* $FeSO_4 . 7\,aq$ und 20 *g* Cerochlorid aufgelöst waren, war der Badwiderstand so groß, daß nur Stromdichten unter 1 Ampere/$dm^2$ verwendet werden konnten. Doch erhält man, wie Versuch $I_0$ in $I_{00}$ zeigt, bei Stromdichten von 1 und 0·5 Ampere/$dm^2$ nur minimale Abscheidungen an der Kathode. Erst bei Stromdichten von 0·25 Ampere/$dm^2$ erhält man Abscheidungen an der Kathode in größeren Mengen. Diese stellen jedoch nur kohlige Produkte dar, die nur wenig Metall enthalten, also hauptsächlich Zersetzungsprodukte des Glycerins sind. Abscheidung $I_{2W}$ z. B. enthielt kein Cer und nur 15·8 % Fe.

Bei den weiteren Versuchen mit einem Überschuß von $FeSO_4 . 7\,aq$ im Bad war das Verhältnis von Ferrosulfat zu Cerochlorid nur ein wenig kleiner, die Konzentration beider Salze aber ungefähr doppelt so groß (zwecks Verminderung des Badwiderstandes). 1 *l* Badflüssigkeit enthielt 180 *g* $FeSO_4 . 7\,aq$ und 50 *g* technisches Cerochlorid. Bei der niedrigsten angewendeten Stromdichte von 0·25 Ampere/$dm^2$ erhält man eine Abscheidung II, die einen oxydischen, kohligen Habitus mit stellenweise metallischem Charakter aufwies, kein Cer und im Mittel 36·9 % Fe enthielt. Fig. 7 der Taf. II stellt die Oberfläche dieser Abscheidung bei der hier und in den früheren Mitteilungen zu diesem Zwecke verwendeten 76fachen linearen Vergrößerung dar. Man sieht, daß der Habitus durch den gleichzeitigen Metallgehalt bedingt ist, indem die Abscheidung aus einem Aggregat kugelförmiger Gebilde aus metallischem Eisen zu bestehen scheint, in die die oxydischen und organischen (kohligen) Bestandteile eingebettet sind. Dieser Habitus bleibt noch ziemlich erhalten bei weiterer Verwendung desselben Bades, obschon hier die kohligen Anteile superponieren (Fig. 8, Taf. II). Bei noch längerer Verwendung desselben ist die Abscheidung durchaus kohlig (Versuch $II_{2W}$) und enthält nur mehr 17·2 % Fe.

Das Gefüge dieser Abscheidung (siehe Fig. 9 der Taf. II) ist nun ein vollkommen anderes und erinnert ganz an das einer Bruchstelle von Retortenkohle (Koks), wie es bei gleicher Vergrößerung vergleichsweise Fig. 10 zeigt. Das eben beschriebene Gefüge ist übrigens allen kohligen Abscheidungen eigentümlich. Steigert man bei dieser Zusammensetzung des Bades die Stromdichte, so nimmt die Abscheidung zunächst mehr metallischen Charakter an. Das Material von Versuch 2 *a*, mit 1 Ampere/$dm^2$ Stromdichte erhalten, enthält 85·6 % Eisen. Das Gefüge der Abscheidung stellt Fig. 11, Taf. II, dar.

Mit weiter steigender Stromdichte nimmt der Eisengehalt wieder ab. Versuch 2 *b* mit 2·5 Ampere/$dm^2$ enthält 65·5 % Fe. Das Gefüge dieser Abscheidung ist in Fig. 12, Taf. III, gegeben und entspricht dem Typus kugeliger Abscheidung, wie er für die meisten eisenreicheren Abscheidungen aus Glycerinbädern typisch ist (vgl. VI. Mitteilung).

Steigert man die Stromdichte weiter, Versuch 2 *c*, so erhält man immer kohligere Abscheidungen. Mit einer Stromdichte von 5 Ampere/$dm^2$ wurde eine Abscheidung mit nur mehr 16 % Fe erhalten, deren Gefügebild wieder (Fig. 13, Taf. III) an das von Koks (Fig. 10, Taf. II) erinnert. Cer war in allen diesen Abscheidungen, die nicht pyrophor waren, nicht enthalten.

Gleichzeitige Abscheidung von Cer beobachtet man nur bei den Versuchen, bei denen der Cergehalt größer als der Ferrosulfatgehalt ist, bei denen in 1 *l* Badflüssigkeit auf 90 *g* $FeSO_4$ 140 *g* Cerochlorid enthalten sind. Bei diesen Versuchen sind höhere Stromdichten als 0·25 Ampere/$dm^2$ wegen des hohen Badwiderstandes schwer zu erreichen.

Die Abscheidungen weisen durchaus kohlig-oxydischen Charakter auf, so daß Cer und Eisen kathodisch vornehmlich in Oxydform abgeschieden werden dürften. Mit steigender Verwendungsdauer eines solchen Bades nimmt der Eisengehalt der kathodischen Abscheidung ab, der von Cer nimmt zu. Überwiegt der Eisengehalt in der kathodischen Abscheidung, erinnern die Abscheidungen mehr an Torf, weil die Oxyde, beziehungsweise Hydroxyde des Eisens der Abscheidung dominierend einen braunen Ton verleihen. Keine der

bisher besprochenen Abscheidungen aus 75prozentigem Glycerin war pyrophor.

Zusammenfassend läßt sich über diese Versuche sagen, daß, während in 75prozentigem Glycerin bei Stromdichten von zirka 0·25 Ampere/$dm^2$ aus Ferrosulfat-Magnesiumchloridbädern pyrophore Abscheidungen mit rund 90% Eisen, 0·1 bis 0·5% Magnesium und 1 bis 2% C erhalten worden waren, bei Ersatz von Magnesiumchlorid durch Cerochlorid der Kohlenstoffgehalt der Abscheidung an der Kathode superponiert, d. h. der Eisengehalt der Abscheidung zurückgeht. Man erhält also hier meist stark kohlige Abscheidungen, d. h. bei 75prozentigen Glycerinbädern tritt ceteris paribus die Zersetzung des Glycerins bei Anwesenheit von Cerochlorid im Bade stärker in den Vordergrund als bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid.

Bei Ersatz von $MgCl_2$ durch Cerochlorid im Bad scheinen in bezug auf die Pyrophorität der Abscheidung in glycerinärmeren Bädern die günstigeren Verhältnisse zu liegen.

Auch bei dem einzigen Versuch in 75prozentigem Glycerin, bei dem pyrophore Abscheidungen erhalten wurden (Versuch »*A*« und seine Variationen), stellt sich eine nennenswerte Pyrophorität erst nach einiger Dauer der Elektrolyse ein, nachdem also u. a. infolge Zersetzung von Glycerin im Bade das Bad glycerinärmer geworden war.

Wir haben daher im weiteren Versuche in 50prozentigem Glycerin angestellt.

## IV. Versuche in 50prozentigem Glycerin.

Bei diesen Versuchen, die in Tabelle 3 zusammenfassend wiedergegeben sind, wurden gleichfalls solche Mischungsverhältnisse von Ferrosulfat und technischem Cerochlorid gewählt, die klare Bäder gaben.

Hier kommen wieder drei Serien von Versuchen in Betracht; solche mit einem Überschuß von Ferrosulfat u. zw. bei zwei verschiedenen absoluten Konzentrationen der beiden Salze und solche mit einem Überschuß von Cerochlorid im Bade. Bei Versuchen mit 90 *g* Ferrosulfat.7 aq und 20 *g* Cerochlorid in

Tabelle 3.

| Versuchsnummer | Badzusammensetzung auf 1 *l* 50% Glycerin | | Stromstärke | Stromdichte | Gewichtsabnahme der Eisenanode | Gewichtszunahme des Cu-Voltameters | Menge der kathodischen Abscheidung | Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung | | Bemerkung über die Natur der kathodischen Abscheidung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $FeSO_4.7aq$ | $Ce_2Cl_3$ | | | | | | Fe % | Ce % | |
| 3 *a* | 90 | 20 | 0·2 Amp. | 1·0 | 4·59 | 5·40 | 3·29 | 39·9 | 18·2 | pyrophor |
| 3 *b* | 90 | 20 | 0·5 | 2·5 | 11·69 | 12·76 | 11·92 | n. a. | n. a. | oxydisch |
| 3 *c* | 90 | 20 | 1·0 | 5·0 | 14·70 | 16·54 | 20·20 | 55·5 | 0·0 | kohlig |
| *α* | 90 | 21 | 0·05 | 0·25 | 1·22 | 1·87 | 1·87 | 89·0 | 0·0 | metallisch |
| $\alpha_1 W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 1·57 | 2·36 | 0·63 | n. a. | n. a. | metallisch |
| $\alpha_2 W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 2·10 | 1·54 | 0·54 | n. a. | n. a. | metallisch |
| 4 *a* | 220 | 50 | 0·2 | 1·0 | 8·15 | 6·45 | 5·54 | 88·35 | 0·0 | metallisch |
| 4 *b* | 220 | 50 | 0·5 | 2·5 | 24·22 | 15·40 | 11·0 | n. a. | n. a. | metallisch |
| 4 *c* | 220 | 50 | 1·0 | 5·0 | — [1] | 27·98 | 16·59 | 87·654 | 0·0 | metallisch |
| *β* | 220 | 53 | 0·05 | 0·25 | 2·24 | 2·91 | 0·50 | 78·06 | 3·32 | pyrophor |
| $\beta_1 W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 1·37 | 3·07 | 0·83 | n. a. | n. a. | oxydisch |
| $\beta_2 W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 0·34 | 1·31 | 0·10 | 87·29 | 0·0 | oxydisch |
| *γ* | 90 | 140 | 0·05 | 0·25 | 2·90 | 3·05 | 3·24 | 80·35 | 6·05 | pyrophor |
| $\gamma_1 W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 2·18 | — [2] | 2·16 | n. a. | n. a. | oxydisch |
| $\gamma_2 W$ | fortlaufend | | 0·05 | 0·25 | 1·06 | 3·24 | 1·41 | n. a. | n. a. | oxydisch |

[1] Anode vollkommen aufgezehrt. — [2] Nicht bestimmt.

1 *l* Badflüssigkeit erhält man mit Stromdichten von 0·25 Ampere/$dm^2$ (Versuch $\alpha$) eine metallische Abscheidung ohne Cer und mit 82·0 % Fe. Auch bei längerer Verwendungsdauer des Bades tritt keine wesentliche Änderung im äußeren Habitus der Abscheidungen ein. Nur ist zu bemerken, daß die kathodische Abscheidung mit immer geringerer Stromausbeute erfolgt. Alle diese Abscheidungen $\alpha$, $\alpha_{1W}$, $\alpha_{2W}$ sind nicht pyrophor. Steigert man die Stromdichte, so erhält man mit 1·0 Ampere/$dm^2$ (Versuch 3 *a*) eine sehr bröslige, jedoch schwach pyrophore Abscheidung, die nunmehr 18·2 % Cer und 40 % Eisen enthält. Mit weiter steigender Stromdichte werden die Abscheidungen immer oxydischer (Versuch 3 *b*) und kohliger (Versuch 3 *c*) und der Gesamtmetallgehalt nimmt ab, indem gleichzeitig der Cergehalt verschwindet (Versuch 3 *c*). Gleichzeitig verschwindet auch die bei einer Stromdichte von 1 Ampere/$dm^2$ aufgetretene schwache Pyrophorität vollkommen.

Steigert man den Gehalt der Salze im Bad auf 220 *g* Ferrosulfat und 50 *g* Cerochlorid im Liter, also bei gleichbleibendem Verhältnis der beiden Salze, so erhält man eine pyrophore Abscheidung bei der niedrigsten Stromdichte (Versuch $\beta$) mit 78·1 % Fe und 3·32 % Cer, trotzdem der Gehalt an Metallen ein verhältnismäßig geringer ist. Der Habitus der Abscheidungen ist in Fig. 14 wiedergegeben. Es zeigt sich hier wieder das bekannte Kugelphänomen. Jedoch schon nach einem Tag Verwendungsdauer erhält man auch dem Aussehen nach oxydische Abscheidungen, die nicht mehr pyrophor sind.

Desgleichen erhält man aus diesen Bädern von vornherein keine pyrophoren Abscheidungen bei Steigerung der Stromdichte: Versuche 4 *a, b, c.*

Diese Abscheidungen zeigen alle metallisches Gefüge (vgl. Fig. 15), enthalten ziemlich gleich viel Eisen, kein Cer und verhältnismäßig weniger kohlenstoffhaltige Einschüsse und Oxyde.

Pyrophore Abscheidungen, die cerhaltig sind, erhält man aus cerochloridreichen Bädern (siehe die Versuche $\gamma$) bei niedrigen Stromdichten. Doch sind auch hier die Abscheidungen nach einem Tag Verwendungsdauer nicht mehr pyrophor und stark kohlig und oxydisch. Das Gefügebild der pyrophoren

Abscheidung $\gamma$, Fig. 16, erinnert an das Gefüge der pyrophoren cerhaltigen Abscheidung von Versuch *A*, wie es in Fig. 6 dargestellt ist.

**Zusammenfassend**

kann man sagen, daß eine wesentliche Steigerung des Phänomens der Pyrophorität bei Ersatz von Magnesiumchlorid in glycerinhaltigen Ferosulfatbädern durch Ceroclorid nicht erzielt wird. In einzelnen Fällen wird eine größere Mitabscheidung von Cer in den kathodischen Abscheidungen erreicht. Die Gehalte an Ceritmetallen erreichen aber keinesfalls solche Werte, wie sie den technischen pyrophoren Cerlegierungen entsprechen.

Es dürfte sich also in solchen Fällen, wo es gelingt, cerhaltige pyrophore Kathodenprodukte zu erhalten, nicht um eine primäre Wirkung des Cers handeln. Ebenso wie bei den Abscheidungen aus cerochloridfreien, magnesiumchloridhaltigen Bädern handelt es sich um die Abscheidung von Eisen, das bei dem gegebenen Bedingungskomplex in pyrophorem Zustand abgeschieden wird. Das Cerochlorid im Bad wirkt sekundär ebenso wie bei den früheren Versuchen das Magnesiumchlorid, indem es auf die Abscheidungsform des Eisens als solche, beziehungsweise die Bildung geeigneter Metalloxyde und geeigneter Abbauprodukte des Glycerins an der Kathode einen bestimmenden Einfluß ausübt. Im allgemeinen scheint auf die Glycerinzersetzung ceteris paribus das Cerochlorid weit intensiver zu wirken als das Magnesiumchlorid im Bade.

Es ist demgemäß viel schwieriger, bei Anwesenheit von Cerochlorid im Bade den für die Abscheidung pyrophorer Kathodenprodukte geeigneten Bedingungskomplex aufzufinden und abzugrenzen, der hier noch viel beschränkter zu sein scheint. Im Sinne der beobachteten intensiveren Wirkung des Cerochlorids auf die Glycerinzersetzung im Bade, für welche man an eine sauerstoffübertragende Wirkung des Cerochlorids denken könnte, kann man im Einklang mit unseren Versuchen sagen, daß man im allgemeinen bei Verwendung von Cerochlorid statt Magnesiumchlorid im Bade mit dem Glyceringehalt der Badflüssigkeit herabgehen muß, um pyrophore

Abscheidungen zu erzielen. Zum gleichen Resultat kann man auch in geeigneten Bädern nach längerer Verwendungsdauer eines Bades kommen, nachdem eben die gerade nötige Glycerinmenge zersetzt wurde.

Natürlich ist es nicht ausgeschlossen und sogar wahrscheinlich, daß dort, wo in den kathodischen Abscheidungen Cer in größerem Gehalte vorhanden ist, dieses verstärkend auf die Intensität des Funkenphänomens wirkt infolge der den Ceritmetallen, beziehungsweise deren Legierungen eigentümlichen Fähigkeit des Funkens.

Abscheidungen zu erzielen. Zum gleichen Resultat kann man auch in geeigneten Bädern nach längerer Verwendungsdauer eines Bades kommen, nachdem eben die gerade nötige Glycerinmenge zersetzt wurde.

Natürlich ist es nicht ausgeschlossen und sogar wahrscheinlich, daß dort, wo in den kathodischen Abscheidungen Cer in größeren Gehalte vorhanden ist, dieses verstärkend auf die Intensität des Funkenphänomens wirkt infolge der den Cermetallen, beziehungsweise deren Legierungen eigentümlichen Fähigkeit des Funkens.

Fig. 1

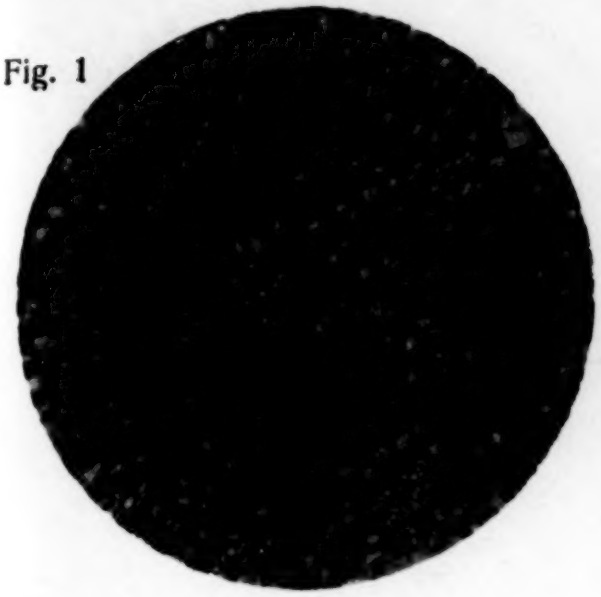


Fig. 2

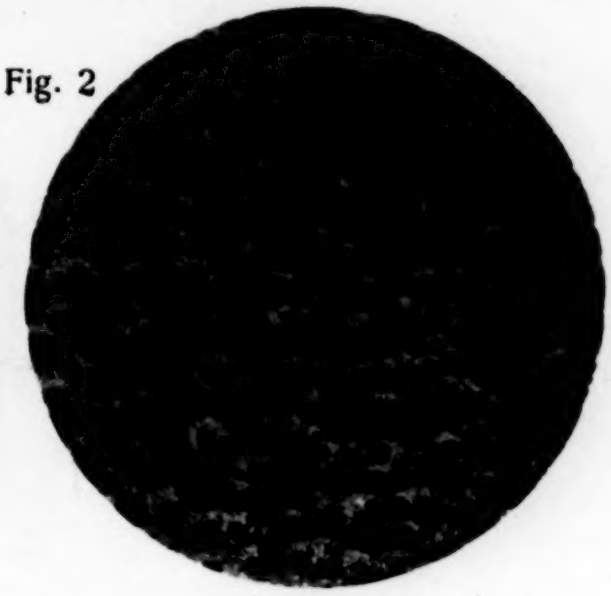


Fig. 3

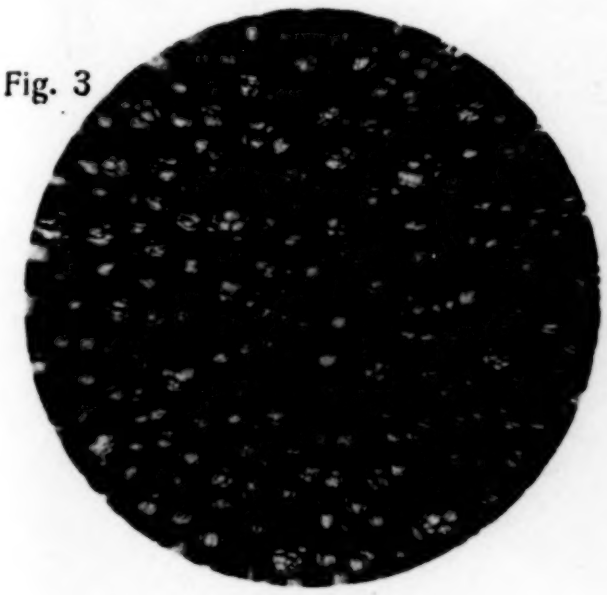


Fig. 4

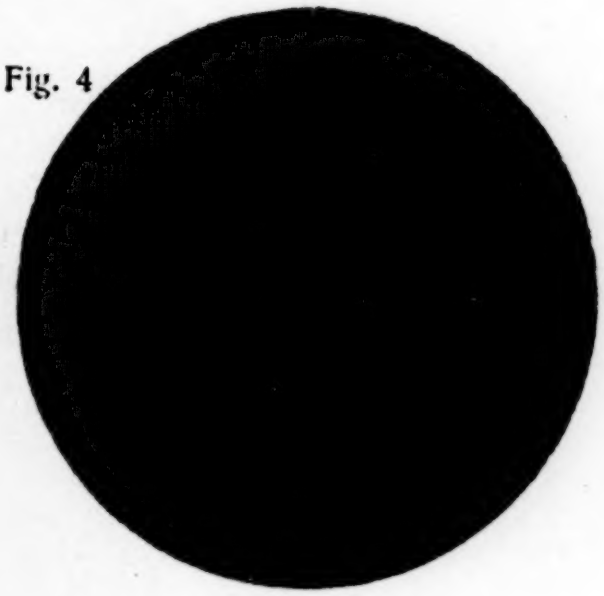


Fig. 5

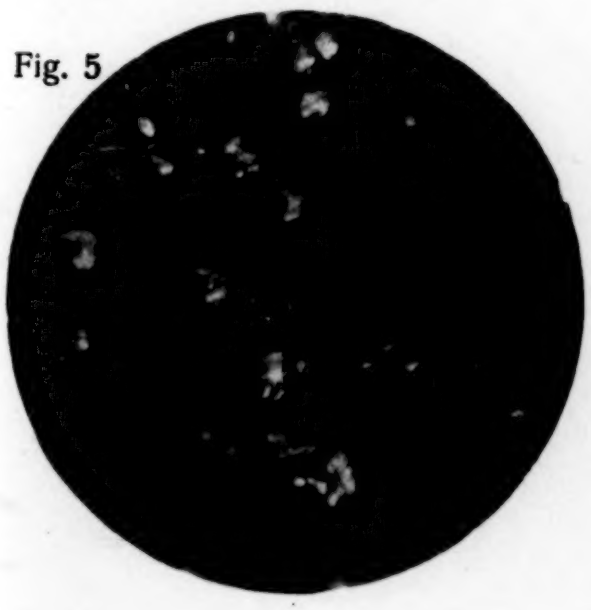
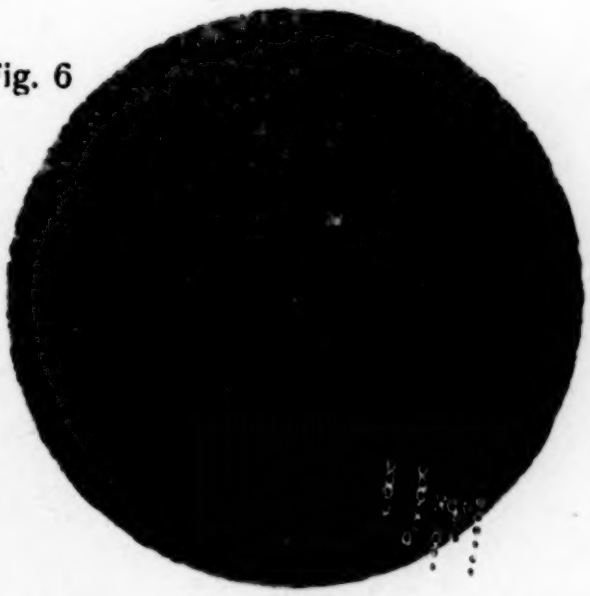
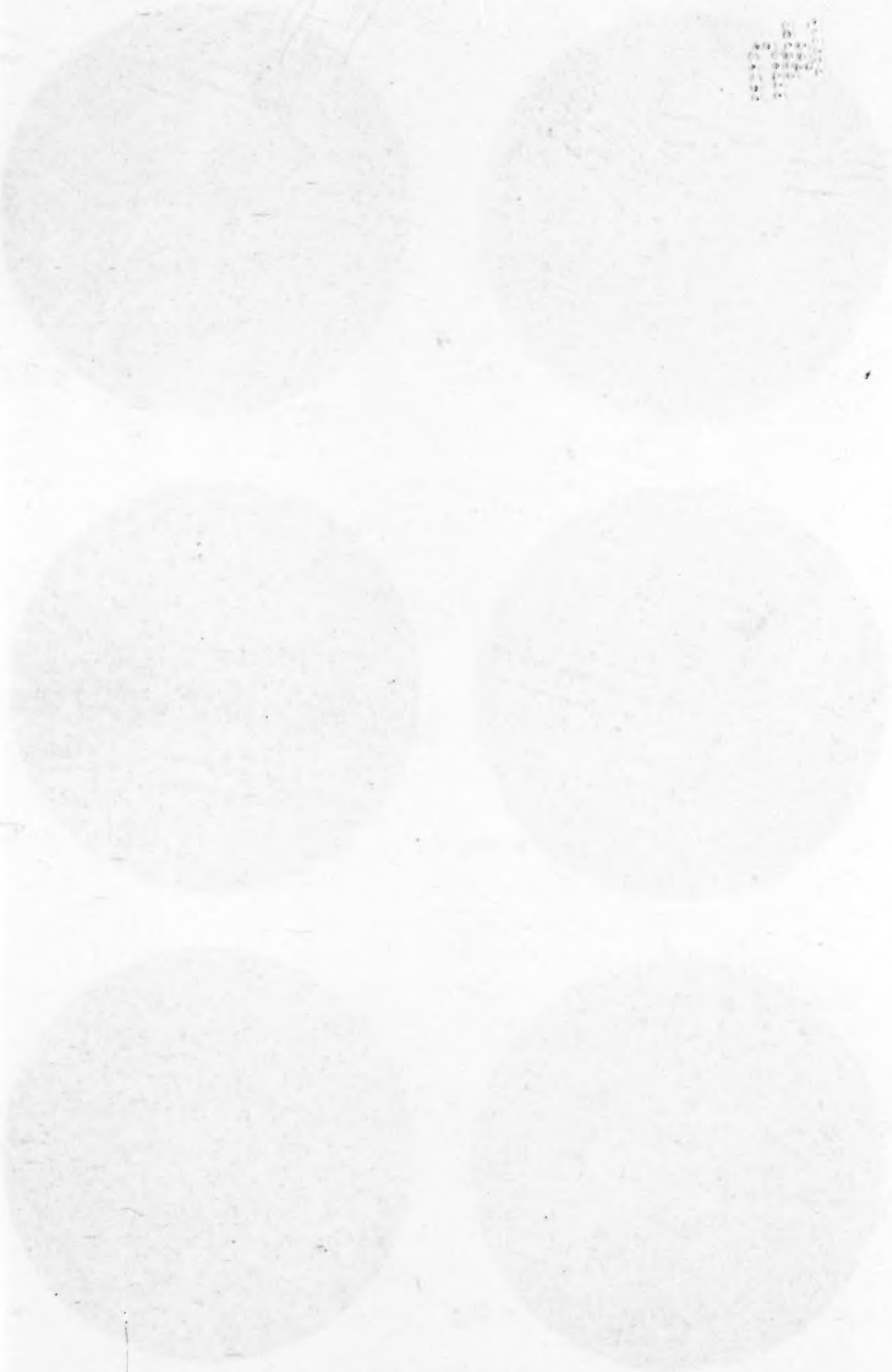


Fig. 6



Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien



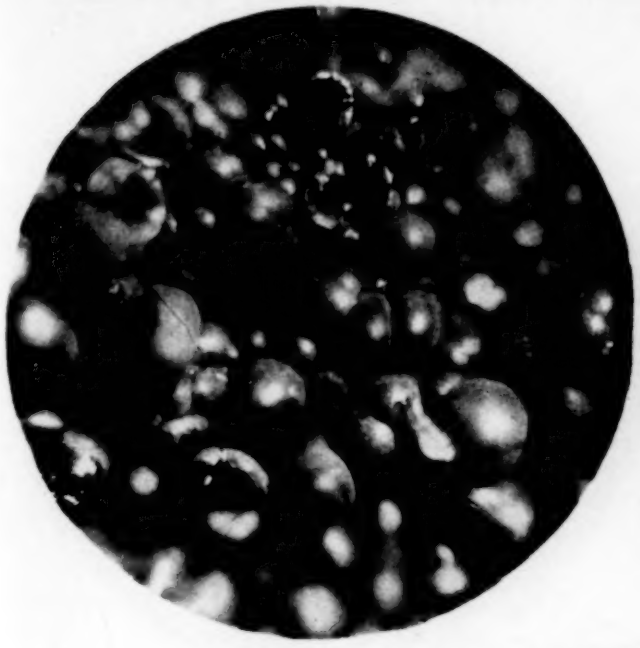


Fig. 7

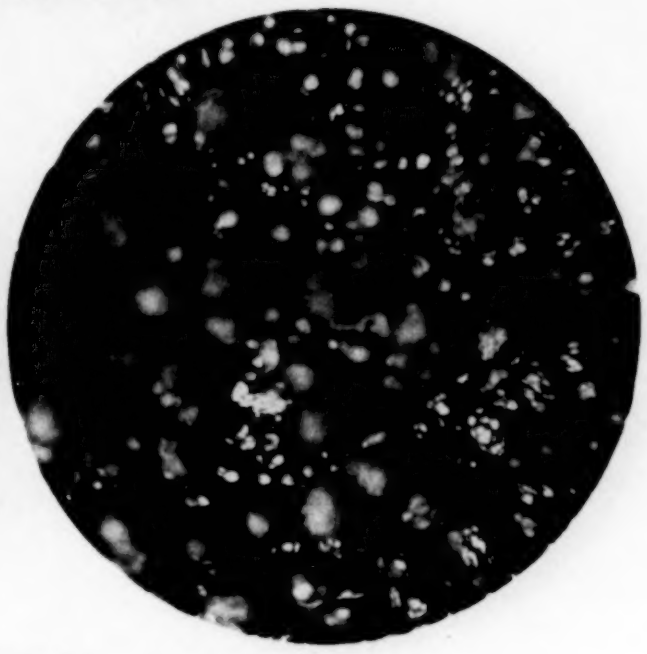


Fig. 8

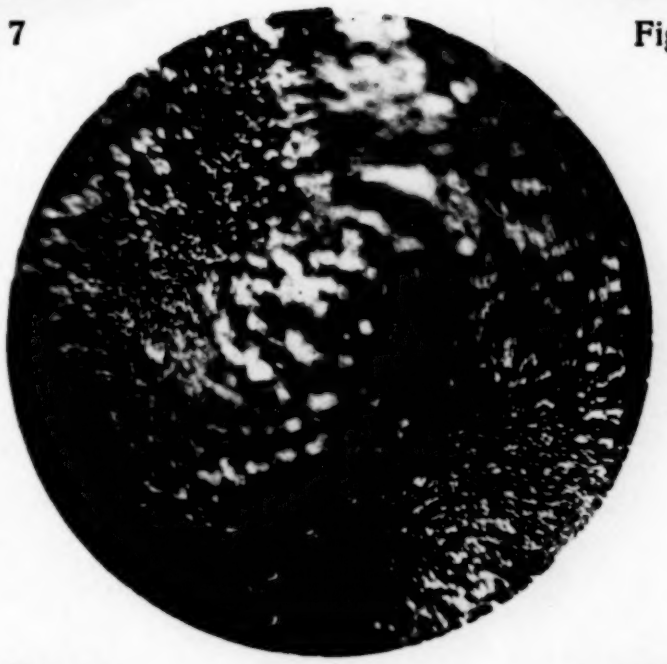


Fig. 9

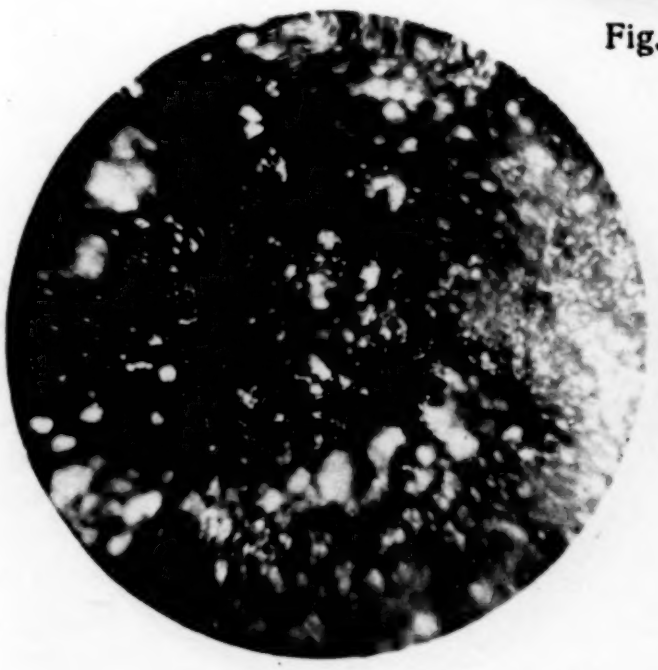


Fig. 10

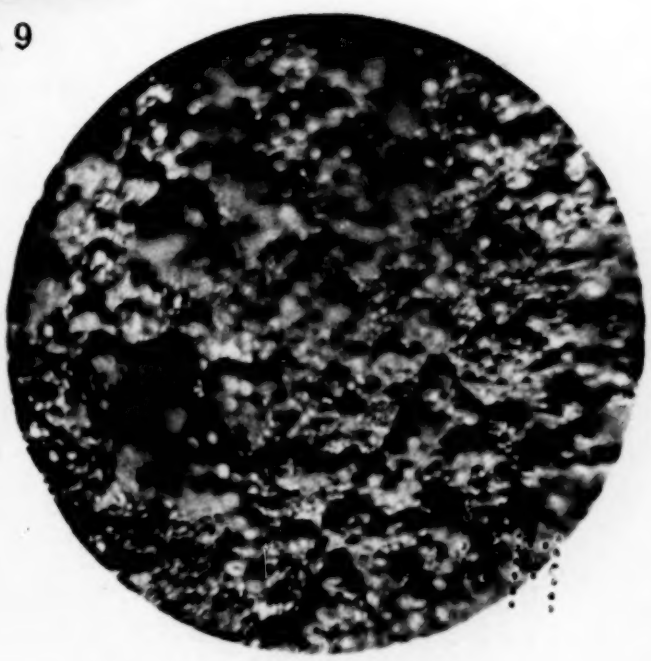


Fig. 11

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien

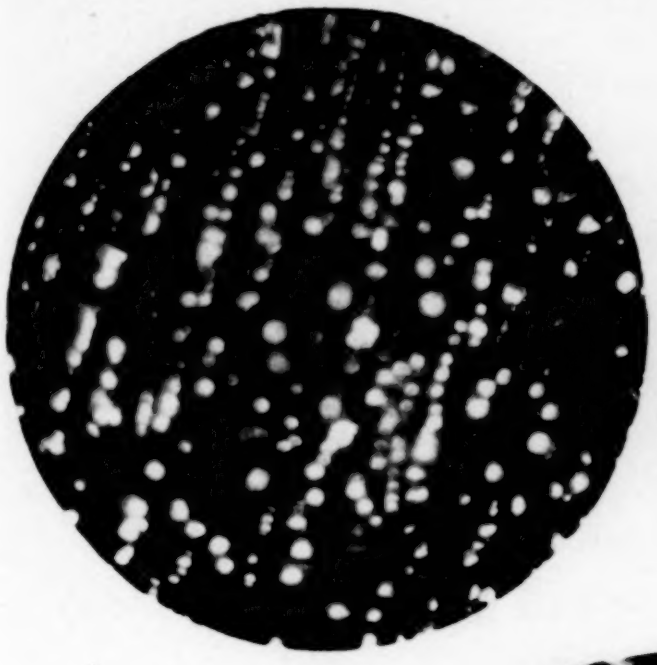


Fig. 12

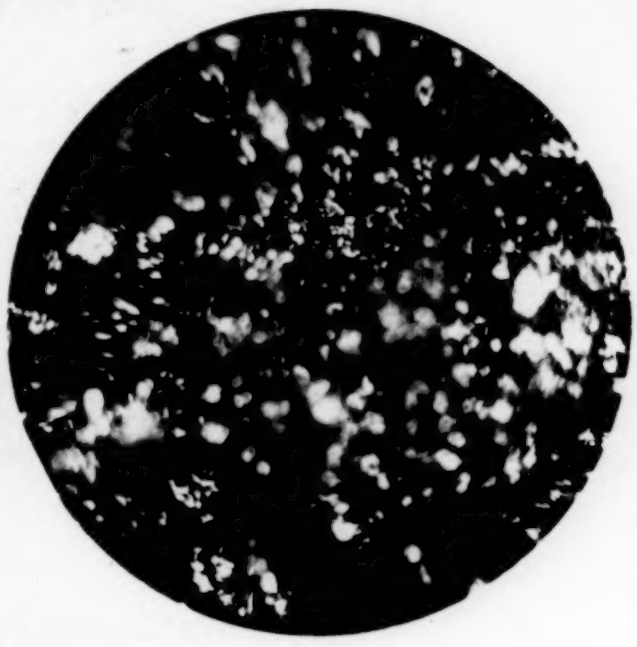


Fig. 13

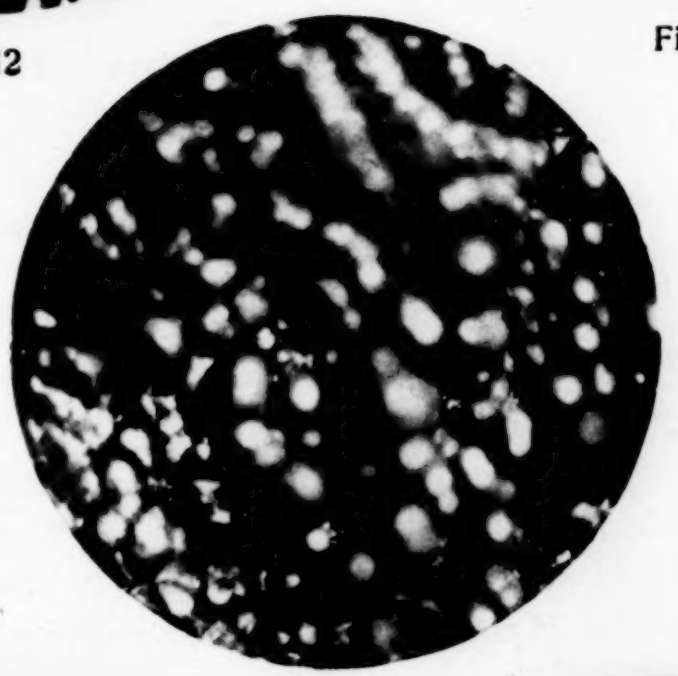


Fig. 14



Fig. 15

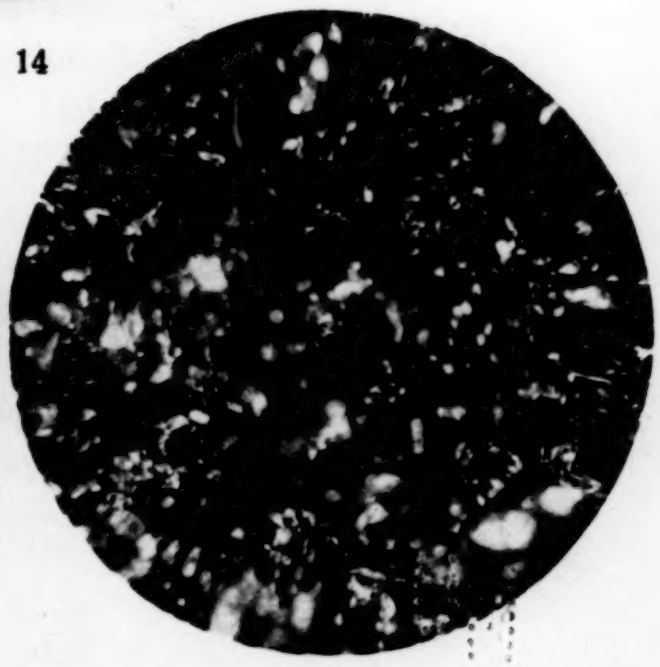
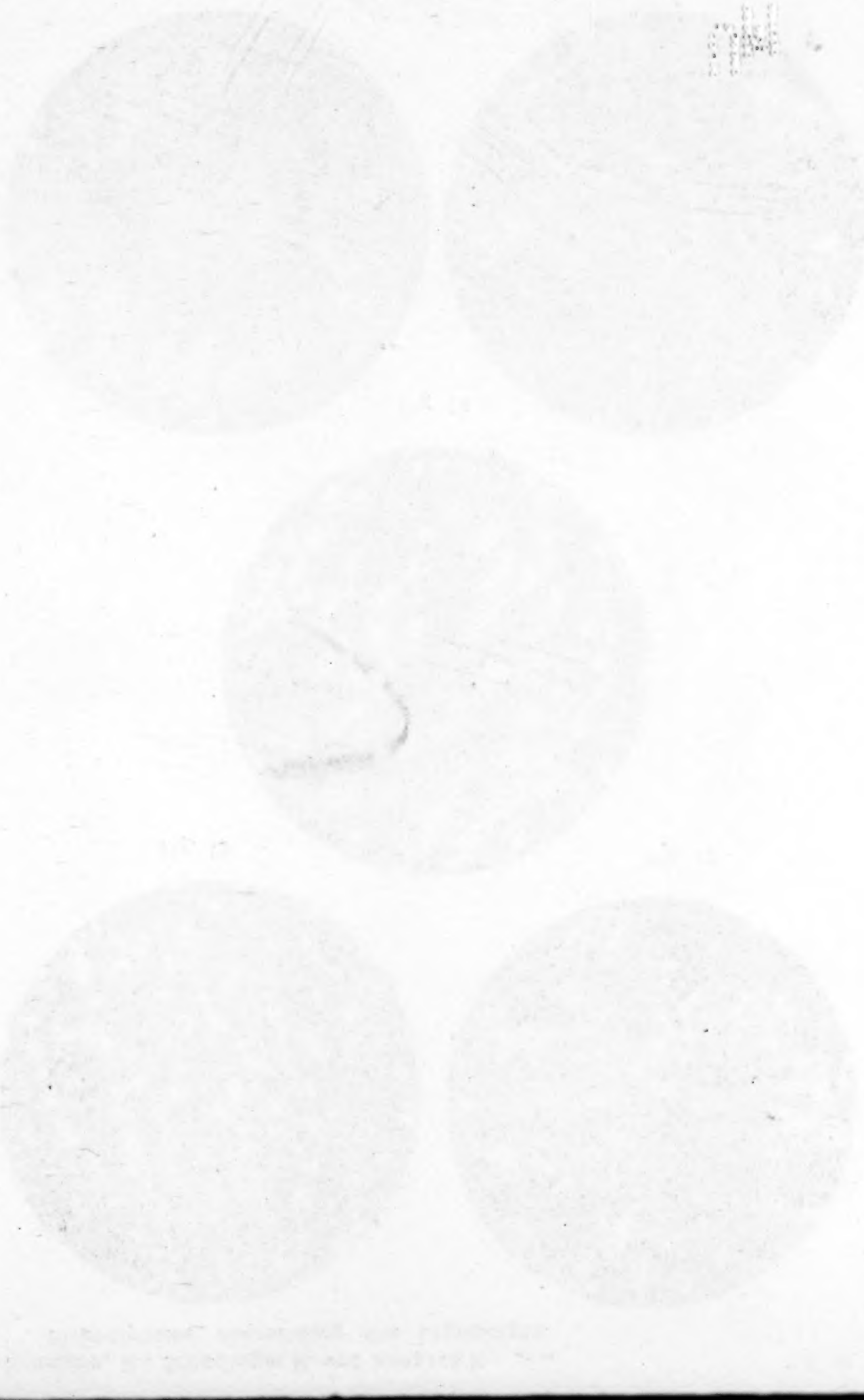


Fig. 16

Lichtdruck v Max Jaffé, Wien.



# Zur Theorie der elektrochemischen Darstellung von Plumbichlorid

Von

**Robert Kremann und Hermann Breymesser**

**Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz**

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1916)

Eine Lösung von Plumbichlorid $PbCl_4$ in Salzsäure, also eine Lösung von Plumbichlorwasserstoffsäure, kann u. a. auf rein chemischem Wege nach Friedrich[1] durch Einleiten von Chlor in Salzsäure, in der Plumbochlorid $PbCl_2$ suspendiert ist, die also an $PbCl_2$ gesättigt ist, erhalten werden. Auf elektrochemischem Wege haben Elbs und Nübling[2] eine Lösung von Plumbichlorwasserstoffsäure mit 70 bis 80% Ausbeute unter folgenden Bedingungen erhalten:

In einem Glastrog, der die Anodenflüssigkeit, HCl vom spezifischen Gewicht 1·18, enthält, tauchte ein Diaphragma mit der Kathodenflüssigkeit (HCl vom spezifischen Gewicht 1·1) und einer Bleikathode. Die Anode besteht aus zwei dem Diaphragma parallel senkrecht in die Anodenflüssigkeit tauchenden, zickzackförmig gebogenen Bleistreifen einerseits und einer am Boden des Glastroges parallel zu diesem und senkrecht zu den Bleielektroden gestellten plattenförmigen Kohlenelektrode andrerseits. In dieser geteilten Anode, in der die Stromverteilung so bemessen ist, daß durch die beiden Bleianoden zusammen

[1] Ber., *26*, 1434, 1893.

[2] Zeitschr. für Elektrochemie, *9*, 776, 1903.

und die Kohlenanode je gleich viel Strom hindurchgeht, wirken die Bleiteile der Anode als Lösungsanoden, indem sie Plumbichlorid bilden, das also die Anodenflüssigkeit jeweilig an diesem Stoff sättigt und in ihr suspendiert wird, die Kohlenteile als unangreifbare Elektrode, an der Chlor entsteht, das aber in gasförmigem Zustande vornehmlich zu Beginn der Elektrolyse nur in untergeordnetem Maße zur Abscheidung kommt, in der Anodenflüssigkeit also gelöst und weiterhin verbraucht wird. Denn während der Elektrolyse, die unter Eiskühlung durchgeführt wurde, färbt sich die Anodenflüssigkeit orangegelb und es bildet sich eine salzsaure Lösung von Plumbichlorid, aus der sich ebenso wie bei der Herstellung nach Friedrich auf rein chemischem Wege durch Fällung mit geeigneten Salzen, z. B. Ammonchlorid, die entsprechenden Doppelsalze der Plumbichlorwasserstoffsäure fällen lassen. Wenn man den Reaktionsmechanismus der beschriebenen elektrochemischen Darstellung der salzsauren Lösung von Plumbichlorid betrachtet, so sind zwei Deutungen möglich:

1. Das an der Bleianode sich bildende Plumbichlorid, das sich einerseits in der Salzsäure löst, andrerseits aber in festem Zustande nach abwärts sinkt, wirkt als Depolarisator auf die Chlorabscheidung an der Kohlenelektrode unter Bildung von Plumbichlorid, womit die Bildung dieses Stoffes also durch einen primären Elektrodenvorgang bedingt würde.

2. Es bilden sich primär an den Elektroden nur $PbCl_2$ und $Cl_2$, die dann sekundär in der Anodenflüssigkeit ganz wie bei der rein chemischen Darstellung nach Friedrich unter Bildung von Plumbichlorid reagieren.

Für die Bildung dieses Stoffes würden also primäre Elektrodenvorgänge keine wesentliche Rolle spielen.

Zur Prüfung dieser zwei Möglichkeiten haben wir die Zersetzungsspannungen von Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·18 und von Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·18, die jeweils mit $PbCl_2$ gesättigt war, bei 0° und 21° an Kohleelektroden verglichen. Die Methode war im Wesen die von Le Blanc angegebene.[1] In zwei weite Glasröhren, die

[1] Zeitschr. für phys. Ch., *8*, 299.

mit einer W-förmigen Kapillare verbunden und mit reiner, beziehungsweise mit $PbCl_2$ gesättigter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·18 beschickt waren, tauchte eine größere Kathode und eine kleine Anode aus Bogenlampenkohle. Letztere war in ihrer Hauptfläche paraffiniert und ließ nur eine kleine wirksame Fläche frei. An die beiden Elektroden wurden nun steigende Spannungen angelegt und je 10 Minuten nach Stromschluß die Ausschläge eines in den Stromkreis zu schaltenden Galvanometers, die also den jeweiligen Stromstärken proportional sind, sowie die zugehörigen Anodenpotentiale gemessen. Zu diesem Zweck war mit dem Anodenschenkel des oben erwähnten Gefäßes durch einen Kapillarhahn eine Wasserstoffnormalelektrode (ein von Wasserstoff bespültes, in 2norm. Schwefelsäure tauchendes platiniertes Platinblech) verbunden. Setzen wir für diese das Potential Null, so entsprechen die Werte der gemessenen Kette: Anode/Wasserstoffelektrode dem jeweiligen auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Anodenpotential. Es wurden hiebei die folgenden zusammengehörigen Werte von Anodenpotential und Galvanometerausschlägen (id est Stromstärken) erhalten:

1. HCl, spezifisches Gewicht 1·18, bei 0° gesättigt mit $PbCl_2$ (Punkte × in Fig. 1).

| Anodenpotential in Volt | Galvanometerausschlag |
|---|---|
| 0·605 | 1 |
| 0·669 | 4 |
| 0·735 | 6 |
| 0·814 | 9 |
| 0·915 | 12 |
| 0·956 | 16 |
| 1·016 | 21 |
| 1·051 | 28 |
| 1·090 | 55 |

2. HCl, spezifisches Gewicht 1·18 bei 0° (Punkte ○ in Fig. 1).

| Anodenpotential in Volt | Galvanometerausschlag |
|---|---|
| 0·686 | 5 |
| 0·814 | 10 |
| 0·826 | 10 |
| 0·880 | 14 |
| 0·942 | 19 |
| 1·038 | 41 |
| 1·072 | 52 |

3. HCl, spezifisches Gewicht 1·18 bei 21° gesättigt an $PbCl_2$ (Punkte △ in Fig. 2).

| Anodenpotential in Volt | Galvanometerausschlag |
|---|---|
| 0·663 | 2 |
| 0·715 | 5 |
| 0·741 | 7 |
| 0·787 | 9 |
| 0·825 | 11 |
| 0·838 | 11 |
| 0·896 | 15 |
| 0·956 | 20 |
| 1·020 | 48 |
| 1·053 | 80 |

4. HCl, spezifisches Gewicht 1·18 bei 21° (Punkte ○ in Fig. 2).

| Anodenpotential in Volt | Galvanometerausschlag |
|---|---|
| 0·710 | 6 |
| 0·802 | 18 |
| 0·880 | 30 |
| 0·890 | 40 |
| 0·938 | 72 |
| 0·973 | 109 |
| 0·999 | 148 |
| 1·018 | 196 |

5. $H_2SO_4$, 1 norm. bei 21° (Punkte × in Fig. 2).

| Anodenpotential in Volt | Galvanometerausschlag |
|---|---|
| 0·735 | 7 |
| 0·756 | 9 |
| 0·762 | 11 |
| 0·882 | 23 |
| 1·012 | 37 |
| 1·097 | 66 |
| 1·139 | 102 |

Trägt man nun die Abhängigkeit der Anodenpotentiale an der Kohlenanode in Abhängigkeit von den Galvanometerausschlägen graphisch auf, so zeigen bekanntlich die Knickpunkte das Eintreten bestimmter Elektrodenvorgänge an. Betrachten wir die in Fig. 1 und 2 dargestellten, für 0°, beziehungsweise 21° beobachteten Zersetzungsspannungskurven,

so sieht man in jeder der beiden auf HCl vom spezifischen Gewicht 1·18, beziehungsweise auf HCl vom spezifischen Gewicht 1·18, gesättigt mit $PbCl_2$, bezüglichen Kurven zwei ausgeprägte Knickpunkte.

Der erste bei 0° von 0·83 Volt, bei 21° bei 0·87 Volt, ist unabhängig davon, ob reine Salzsäure oder mit $PbCl_2$ gesättigte Salzsäure in Verwendung kommt.

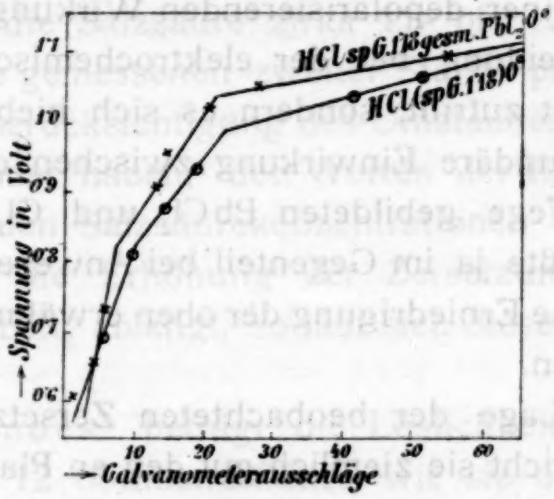



Fig. 1.

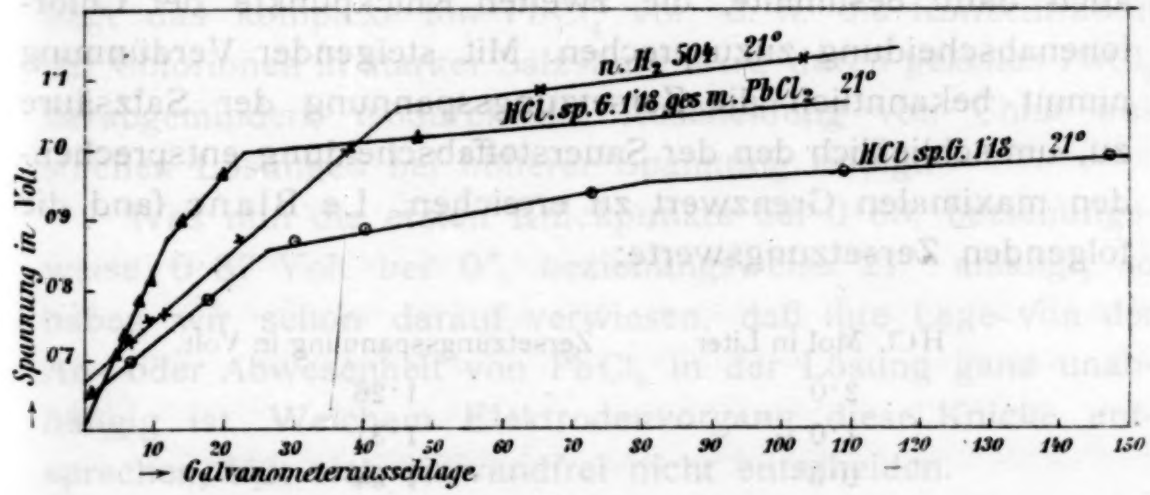



Fig. 2.

Der zweite Knickpunkt liegt für Salzsäure bei 0·99, beziehungsweise 0·95 Volt bei 0°, beziehungsweise 21°, für mit $PbCl_2$ gesättigte Salzsäure bei 1·04, beziehungsweise 1·0 Volt.

Im allgemeinen sind die zweiten Knicke stärker ausgeprägt als die ersten.[1] Es dürften sich also erstere auf die Entladung

[1] Eine Ausnahme macht nur die auf reine HCl bei 21° sich beziehende Kurve.

der in größerer Menge vorhandenen Ionenart beziehen, aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Entladung von Chlorionen.

Es würde also demgemäß unter den von uns gewählten Bedingungen die Zersetzungsspannung von Salzsäure an Kohleanoden bei 0·99, beziehungsweise 0·95 Volt liegen, die bei Sättigung mit $PbCl_2$ um je 0·05 Volt erhöht wurde.

Schon aus diesen Befunden geht als Resultat hervor, daß die Annahme einer depolarisierenden Wirkung von $PbCl_2$ auf die Chlorabscheidung bei der elektrochemischen Darstellung von $PbCl_4$ nicht zutrifft, sondern es sich hiebei um eine rein chemische sekundäre Einwirkung zwischen dem auf elektrochemischem Wege gebildeten $PbCl_2$ und $Cl_2$ handelt. Denn andernfalls müßte ja im Gegenteil bei Anwesenheit von $PbCl_2$ in Salzsäure eine Erniedrigung der oben erwähnten Zersetzungspunkte eintreten.

Was die Lage der beobachteten Zersetzungspunkte anlangt, so entspricht sie ziemlich gut den an Platin beobachteten Zersetzungsspannungen der Salzsäure, ein Umstand, der uns auch dafür bestimmte, die zweiten Knickpunkte der Chlorionenabscheidung zuzusprechen. Mit steigender Verdünnung nimmt bekanntlich die Zersetzungsspannung der Salzsäure zu, um schließlich den der Sauerstoffabscheidung entsprechenden maximalen Grenzwert zu erreichen. Le Blanc fand die folgenden Zersetzungswerte:

| HCl, Mol in Liter | Zersetzungsspannung in Volt |
|---|---|
| 2·0 | 1·26 |
| 1·0 | 1·31 |
| 0·5 | 1·34 |
| 0·116 | 1·41 |
| 0·062 | 1·62 |
| 0·031 | 1·69 |

Mit steigender Salzsäurekonzentration dürften die Werte der Zersetzungsspannung noch weiter sinken, wie Messungen von Dolezalek über die elektromotorische Kraft *E* der Chlorknallgaskette es zeigen.

---

[1] Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 226, II. Aufl., 1901.

Nach Dolezalek[1] ist für Salzsäure

| | |
|---|---|
| 4·98 Mol. in Liter | $E = 1·190$ Volt |
| 6·43 | 1·147 |
| 11·20 | 1·005 |
| 11·62 | 0·999 |
| 12·25 | 0·974 |

Nach dem spezifischen Gewicht der von uns verwendeten Salzsäure ist die Salzsäure zirka 11- bis 12molar. Die für diese Salzsäure gemessenen zweiter Stärke passen sich unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Umstandes, daß wir Kohleanoden verwendet haben,[2] den Werten der Chlorknallgaskette bei naheliegenden Salzsäurekonzentrationen ziemlich gut an.

Was nun die Erhöhung der Zersetzungsspannung bei Sättigung an $PbCl_2$ anlangt, so läßt sich diese folgendermaßen deuten:

Nach v. Endes[1] beträgt die Löslichkeit von $PbCl_2$ bei 25·2° für eine 12·05molare Säure, wie sie ungefähr unseren Versuchen entspricht, 0·1643 Mol i. L. In diesen Lösungen liegt das komplexe Ion $PbCl_4''$ vor, d. h. die Konzentration der Chlorionen in starker Salzsäure wird durch gelöstes $PbCl_2$ herabgemindert, wodurch die Abscheidung von Chlor aus solchen Lösungen bei höherer Spannung erfolgt.

Was nun die ersten Knickpunkte bei 0·83, beziehungsweise 0·87 Volt bei 0°, beziehungsweise 21° anlangt, so haben wir schon darauf verwiesen, daß ihre Lage von der An- oder Abwesenheit von $PbCl_2$ in der Lösung ganz unabhängig ist. Welchem Elektrodenvorgang diese Knicke entsprechen, läßt sich einwandfrei nicht entscheiden.

Es ist bekannt, daß sich an Kohlenanoden cet. paribus mehr Sauerstoff entwickelt als an Platinelektroden. Es wäre nun denkbar, daß diesen ersten Knicken eine intermediäre Sauerstoffabscheidung entspricht, die durch die in hoher Konzentration vorhandenen Chlorionen depolarisiert wird, oder es sich um einen Oxydationsvorgang unter Mitwirkung des Elektrodenmaterials selbst handelt.

---

[1] Abbeg's Handbuch der anorg. Chemie.

[2] Zeitschr. für anorg. Chemie, *26*, 162, 1903.

Nach Joost[1] und Nobis[2] erhält man an Holzkohle in 2norm. $H_2SO_4$ sich langsam einstellende Potentiale, die bis zu 0·75 Volt steigen, an sehr reinem Graphit in 2norm. $H_2SO_4$ bei längerer Sauerstoffentwicklung ein Potential von 1·6 Volt, das allmählich auf niedere Werte (bis +1·1 Volt) sinkt.

Bei der Zersetzung von 1norm. $H_2SO_4$ an der von uns zu den früheren Versuchen verwendeten Bogenlampenkohle erhält man, wie aus den Versuchen 7 der Tabelle und der graphischen Darstellung in Fig. 2 zu ersehen ist, einen Zersetzungspunkt bei 1·08 Volt, einen Wert, der der Sauerstoffelektrode entspricht. Wenn wir für die ersten Knickpunkte in Salzsäure die gleichen Elektrodenvorgänge annehmen, so liegt hier dieser Punkt um zirka 0·2 Volt niedriger.

Wie dem immer auch sei, werden aber bei den hohen Stromdichten bei der oben beschriebenen elektrochemischen Darstellung von Plumbichlorid (4 Amp. pro $dm^2$ auf die Kohlenanode) die den ersten Knickpunkten entsprechenden Vorgänge gegenüber den den zweiten Knickpunkten entsprechenden Vorgängen der Abscheidung von Chlorionen, für den die größte Ionenkonzentration zur Verfügung steht, in den Hintergrund treten, so daß es praktisch nur zur Abscheidung von Chlor kommt, beziehungsweise die Elektrode unangreifbar erscheint.

Wie bereits betont, geht aber aus unseren Versuchen hervor, daß bei der Elbs-Nübling'schen Darstellungsmethode von Plumbichlorid primär an den Anoden lediglich $PbCl_2$ und $Cl_2$ entstehen, die sekundär miteinander reagieren, ohne daß eine allfällige depolarisierende Wirkung des gelösten $PbCl_2$ auf die Chlorabscheidung eine Rolle spielt.

---

[1] Diss. Dresden 1910, p. 39.

[2] Diss. Dresden 1909, p. 91.

# Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte

XIII. Mitteilung

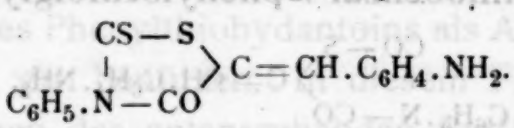
Von

**Rudolf Andreasch**

(Vorgelegt in der Sitzung vom 30. Juni 1916)

Zur Vervollständigung der Reihe der Aldehydkondensationsprodukte der substituierten Rhodanine wurden noch einige Aldehyde in den Kreis der Untersuchung gezogen, einerseits, weil sich, wie beim *p*-Aminobenzaldehyd, durch Diazotierung und Kuppelung Farbstoffe erwarten ließen, andererseits, weil, wie beim Isophtalsäurealdehyd, ein neuer Typus von Aldehydkondensationsprodukten resultieren mußte.

### β-*p*-Aminobenzal-ν-phenylrhodanin.



Werden äquivalente Mengen von Phenylrhodanin und *p*-Aminobenzaldehyd mit Eisessig erwärmt, so färbt sich die Lösung bald rotgelb, dann rot, und wenn die Konzentration richtig getroffen wurde, so scheiden sich nach kurzem dunkelgelbrote Krystalle ab, die den Kolbeninhalt zu einem lockeren Kuchen erstarren machen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und die Mutterlauge von neuem erhitzt. Das Rohprodukt, das die Farbe des Kaliumbichromats besitzt, wird aus siedendem Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert und so in Form eines lockeren elastischen Krystallfilzes erhalten. Unter dem Mikroskop lassen sich prächtige haarförmige,

eingerollte Nadeln erkennen. Der Schmelzpunkt des neuen Körpers liegt bei 227 bis 228°. Die Verbindung ist in Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform besonders in der Wärme mit der Farbe einer Bichromatlösung löslich, Aceton nimmt schon in der Kälte reichlich auf, in Petroläther ist die Substanz unlöslich.

Analyse:

0·1589 *g* Substanz gaben 0·360 *g* $CO_2$ und 0·056 *g* $H_2O$.

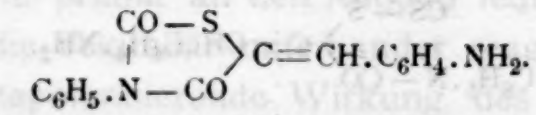
In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{16}H_{12}ON_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 61·49 | 61·78 |
| H ..... | 3·87 | 3·93 |

Das Aminobenzalphenylrhodanin ist durch den Besitz einer auxochromen Gruppe zu einem ausgesprochenen Farbstoffe geworden, der die tierische Haut gelb färbt. Wird Wolle oder Seide mit Wasser erwärmt, dem man etwas der alkoholischen Lösung zugesetzt hat, so wird der Farbstoff mit kräftig gelber Farbe aufgenommen.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der β-Naphtoldisulfonsäure *R* entsteht ein sehr beständiger roter Farbstoff, der noch näher untersucht werden soll.

### β-*p*-Aminobenzal-ν-phenylsenfölglykolid.



Zur Darstellung werden die Komponenten, Aminobenzaldehyd und Phenylsenfölglykolid, in äquimolekularen Mengen mit Eisessig erwärmt; nach 5 bis 10 Minuten langem Erhitzen beginnt die Abscheidung von Krystallen, die meist starkes Stoßen verursachen, so daß der Prozeß abgebrochen werden muß. Man saugt ab und erhitzt die Mutterlauge von neuem. Das Rohprodukt stellt ein bräunlichrotes Pulver dar, das aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Es bildet dann ein grobkrystallinisches, hellgelbes Pulver, das unter dem Mikroskop feine zugespitzte Nadeln erkennen läßt. Der Körper ist auch in siedendem Eisessig sowie in Benzoesäureäthyl-

ester in der Hitze leicht löslich, Aceton löst schon in der Kälte in beträchtlicher Menge. Mit Salzsäure erwärmt, wird die Substanz fast farblos, ohne sich zu lösen (Salzbildung?). Der Schmelzpunkt liegt bei 246°.

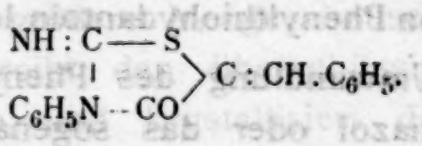
Analyse:

0·1497 *g* Substanz gaben 0·355 *g* $CO_2$ und 0·0552 *g* $H_2O$.

| In 100 Teilen: | Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_2S$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C..... | 64·82 | 64·67 |
| H..... | 4·08 | 4·12 |

Werden die Aldehydkondensationsprodukte der Rhodanine und der verwandten Körper (Isothiohydantoine, Senfölessigsäure) mit aromatischen Aldehyden durch Kochen mit Alkalien oder Barythydrat hydrolysiert, so zerfallen sie unter Bildung von Sulfhydrylzimtsäure oder deren Substitutionsprodukten: so ist die eigentliche Sulfhydrylzimtsäure bereits von Nencki durch Spaltung des Benzalrhodanins erhalten worden; als Nebenprodukte der Spaltung entsteht bei den substituierten Rhodaninen das entsprechende Senföl oder dessen Zersetzungsprodukte durch Alkali. Da diese Nebenprodukte die Reindarstellung der Sulfhydrylzimtsäuren wesentlich erschweren, so wurde versucht die Kondensationsprodukte der Senfölessigsäure und ihres Phenylderivates, des sogenannten Phenylsenfölglykolids, sowie des Phenylthiohydantoins als Ausgangsprodukt für die Spaltung zu benützen. In diesem Falle mußte bei der Spaltung neben der entsprechenden Sulfhydrylzimtsäure Kohlendioxyd und Anilin, beziehungsweise diese und Ammoniak entstehen. Von diesem Gesichtspunkt aus wurden die folgenden Aldehydkondensationsprodukte dargestellt, deren Spaltungsprodukte später untersucht werden sollen.

### β-Benzal-ν-phenylisothiohydantoin.



Das von Meyer aufgefundene Phenylthiohydantoin kann durch Einwirkung von Chloressigsäure oder deren Ester auf

Phenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung dargestellt werden, doch ist die Ausbeute eine ziemlich geringe. Dies ändert sich auch nicht, wenn man in wässeriger Lösung auf dem Wasserbad arbeitet. Eine nahezu quantitative Ausbeute wird aber in folgender Weise erhalten, die wie es scheint, auch zur Darstellung anderer Thiohydantoine geeignet ist.

Die in äquimolekularen Mengen gemischten, feinstgepulverten Ausgangssubstanzen werden auf eine Reihe von Kölbchen zu etwa je 10 *g* verteilt und die Kölbchen in ein stark kochendes Wasserbad gehalten unter fortwährendem Drehen derselben. Die Masse beginnt bald zu schmelzen, bis plötzlich ein deutliches Aufschäumen eine Einwirkung anzeigt; kurz darauf erstarrt die Schmelze. Man hat nur Sorge zu tragen, daß alle Teile des Gemisches gleichmäßig der Schmelze unterworfen werden. Nach dem Erkalten gießt man auf die harzartige Schmelze Wasser, wodurch sich dieselbe bald in einen Krystallbrei verwandelt, von dem man absaugt. Die etwas gewaschene Substanz ist reines Phenylthiohydantoin vom Schmelzpunkt 178°. Die Mutterlaugen, die auch die Salzsäure enthalten, geben beim Verdunsten farblose Säulen und Prismen, die sich als salzsaures Phenylthiohydantoin erwiesen und bei dem Versuch sie umzukrystallisieren, sich in dieses verwandelten. Schmelzpunkt 215°.

Analyse:

0·3012 *g* Substanz verbrauchten 13·1 $cm^3$ $^n/_{10}$-Silberlösung.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_9H_8ON_2S.HCl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl ..... | 15·51 | 15·42 |

In den letzten Mutterlaugen läßt sich durch die Eisenreaktion leicht Thioglykolsäure nachweisen, deren Entstehung durch Hydrolyse von Phenylthiohydantoin leicht zu erklären ist.

Eine glatte Umwandlung des Phenylthiohydantoins in das Phenyldioxythiazol oder das sogenannte Phenylsenfölglykolid gelang mir bisher nicht. Wird das Thiohydantoin mit Salzsäure verschiedener Stärke einige Zeit am Wasserbad

erwärmt oder damit gekocht, so läßt sich zwar leicht das Senfölglykolid erhalten, aber die geringe Ausbeute läßt alles zu wünschen übrig. Auch als nach dem Vorschlag von Beckurts und Frerichs[1] das Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr im Wasserbad vorgenommen wurde, war die Ausbeute nicht wesentlich größer.

Zur Darstellung der Benzalverbindung des Phenylthiohydantoins wurden die Komponenten in theoretischer Menge mit wasserfreiem essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelb. Nach etwa halbstündigem Erwärmen läßt man erkalten, worauf der Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die abgesaugt und am besten aus Benzoesäureäthylester umkrystallisiert wird, da der Körper in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslich ist. Man erhält nach dem Trocknen und Auswaschen mit Alkohol eine schimmernde Krystallmasse von der Farbe und dem Aussehen des Jodbleis. Der Schmelzpunkt liegt bei 255 bis 256°.

Analyse:

0·1922*g* bei 115° getrockneter Substanz gaben 0·4833*g* $CO_2$ und 0·0755*g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{16}H_{12}ON_2S$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 68·52 | 68·57 |
| H ..... | 4·32 | 4·40 |

**β-Benzal-ν-phenylsenfölglykolid.**

$$\begin{matrix} CO-S \\ | \\ C_6H_5N-CO \end{matrix} \rangle C : CH.C_6H_5.$$

Zur Darstellung wird das Phenylsenfölglykolid mit einem kleinen Überschuß von Benzaldehyd und Eisessig unter Zusatz von essigsaurem Natrium am Rückflußkühler erhitzt. Sobald sich Krystalle in größerer Menge abzuscheiden beginnen, läßt man erkalten, treibt den überschüssigen Aldehyd mittels Wasserdampf ab und krystallisiert den zurückbleibenden

[1] Arch. d. Pharmacie, *253*, 233 bis 265.

Krystallbrei aus Alkohol um. Man erhält sehr feine, weiße Nädelchen, die in der Flüssigkeit zu lockeren Kugeln zusammengelagert sind. Die Substanz ist in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, krystallisert aber beim Erkalten in feinen Nadeln aus. Leichter löst Eisessig in der Siedehitze, ebenso Aceton; Äther löst nur wenig. In Petroläther ist die Substanz unlöslich. Nach dem Kochen mit Lauge gibt die Lösung die Sulfhydrylzimtsäurereaktion mit Eisenchlorid und Ammoniak. Der Schmelzpunkt liegt bei 239°.

Analyse:

0·1653 *g* Substanz gaben 0·4146 *g* $CO_2$ und 0·0541 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2NS$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 68·29 | 68·40 |
| H ..... | 3·94 | 3·66 |

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung ausgeführt.

Lösungsmittel Eisessig; $K = 25·3$.

| Gewicht des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Erhöhung des Siedepunktes | Molekulargewicht Gefunden | Molekulargewicht Berechnet |
|---|---|---|---|---|
| 28 *g* | 0·3655 *g* | 0·12° | 292 | 281 |

Auffallend ist, daß der Körper fast gar nicht gefärbt ist, während sonst die Aldehydkondensationsprodukte der Rhodanine und der verwandten Körper gewöhnlich mehr oder minder stark gefärbte Verbindungen darstellen. Es ist dies wohl ein Beweis, daß die chromophore Gruppe dieser Verbindungen nicht durch den Thiazolring allein bedingt ist, denn dieser ist in der vorliegenden Verbindung ebenfalls enthalten.

**β-*o*-Oxybenzal-*ν*-phenylisothiohydantoin.**

$$\begin{matrix} HN:C-S \\ | \\ C_6H_5N-CO \end{matrix} \Big\rangle C:CH.C_6H_4.OH.$$

Der Körper wurde wie der vorige aus Phenylthiohydantoin und Salicylaldehyd durch Kondensation mittels Eisessig und

essigsaurem Natrium dargestellt. Das Umkrystallisieren des Rohproduktes erfolgte wieder aus Benzoesäureäthylester, woraus die Substanz in zugespitzten feinen Nadeln erhalten wird, die abfiltriert ein orangegelbes Pulver darstellen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, etwas wird sie von Alkohol und Eisessig in der Wärme aufgenommen, gut löslich ist sie in Benzoesäureäthylester und Anilin. Der Schmelzpunkt liegt bei 244°.

Analyse:

0·1792 *g* Substanz gaben 0·427 *g* $CO_2$ und 0·0662 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_2S$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 64·82 | 64·98 |
| H ..... | 4·09 | 4·13 |

Wird die Substanz mit Lauge einige Zeit gekocht, dann angesäuert, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Ammoniak versetzt, so entsteht eine tief smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit. Diese Reaktion ist offenbar auf die gebildete *o*-Oxysulfhydrylzimtsäure zu beziehen.

### β-*o*-Oxybenzal-ν-phenylsenfölglykolid.

$$\begin{matrix} CO-S \\ | \\ C_6H_5.N-CO \end{matrix} \Big\rangle C:CH.C_6H_4.OH.$$

Zur Darstellung werden 5 *g* Phenylsenfölglykolid, 4 *g* Salicylaldehyd, 5 *g* wasserfreies essigsaures Natrium und 15 *g* Essigsäureanhydrid durch etwa $2^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser behandelt, der Krystallbrei abgesaugt und zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die neue Substanz zeichnet sich durch hervorragendes Krystallisationsvermögen aus; die heiß gesättigten Lösungen erstarren in der Kälte zu einem Brei feinster Nadeln, die zu großen kugelförmigen Drusen zusammengelegt sind; abfiltriert, bilden sie lockere, wollige, feine, gelblichweiße Nadeln, die auch in Eisessig in der Wärme löslich sind; Äther löst weniger, Petroläther garnichts davon

auf. Aceton löst schon in der Kälte reichlich. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Beim Kochen mit Barythydrat wird Anilin und Kohlendioxyd abgespalten und es entsteht wieder die oben erwähnte *o*-Oxysulfhydrylzimtsäure, die durch die prächtige Smaragdfärbung mit Eisenchlorid erkannt werden kann.

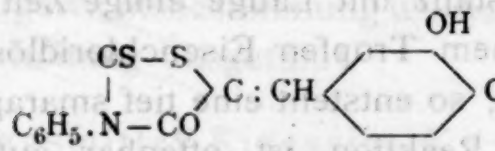
Analyse:

I. 0·1596 *g* Substanz gaben 0·376 *g* $CO_2$ und 0·0562 *g* $H_2O$.
II. 0·209 *g* Substanz gaben 0·493 *g* $CO_2$ und 0·0735 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3NS$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| C ..... | 64·61 | 64·25 | 64·33 |
| H ..... | 3·73 | 3·94 | 3·93 |

### β-3,4-Dioxybenzal-ν-phenylrhodanin.




Beim Erhitzen von Phenylrhodanin und Protocatechualdehyd in äquivalenten Mengen mit Eisessig scheidet sich das Kondensationsprodukt nach kurzem in Krystallen aus. Die Flüssigkeit wird verdampft und der Rückstand aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Nach dem Erkalten und teilweisen Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man feine Nadeln von hochgelber Farbe, die bei 220° zu sintern beginnen, bei 260° noch nicht geschmolzen, aber anscheinend schon zersetzt sind. Der Körper löst sich etwas in Äther, leichter in Aceton und Eisessig, nicht in Petroläther.

Analyse:

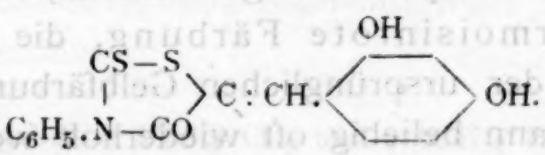
0·1745 *g* Substanz gaben 0·3736 *g* $CO_2$ und 0·054 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 58·32 | 58·17 |
| H ..... | 3·37 | 3·46 |

Wird die Substanz in Wasser aufgeschlemmt und mit einem Tropfen Lauge versetzt, so entsteht eine intensiv gefärbte, violette Lösung, die lebhaft an die Lösung von Alizarin in Lauge erinnert, nur ist die Nuance etwas rötlicher. Auf Zusatz von Säure verschwindet die Violettfärbung und macht einer gelben Farbe Platz, indem sich die ursprüngliche Substanz zum Teil in Nadeln ausscheidet. Es verhält sich also die Substanz wie ein Indikator. Die alkalische Lösung gibt mit Schwermetallen etc. meist dunkelviolett gefärbte Niederschläge; auch wird mit Tonerde oder Chrom gebeizte Baumwolle rötlich, beziehungsweise braunviolett gefärbt. Auch dieses Verhalten erinnert an das Alizarin, mit dem unsere Substanz die Stellung der Hydroxylgruppen gemeinsam hat. Der Körper ist entschieden ein Beizenfarbstoff, nur sind die damit erzielten Färbungen nicht lebhaft und schön.

**β-2, 4-Dioxybenzal-ν-phenylrhodanin.**




Dieser Körper wird aus Resorcylaldehyd und Phenylrhodanin in eisessigsaurer Lösung bereitet. Wenn nicht zu viel Eisessig genommen wurde, so scheidet sich das Einwirkungsprodukt bereits beim Kochen teilweise als schimmerndes, hochgelbes Pulver ab. Das Umkrystallisieren macht Schwierigkeit, weil der Körper in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ungemein leicht löslich ist und sich bei längerem Erhitzen damit zu ersetzen scheint, worauf nur mehr amorphe Massen erhalten werden. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol meist durch Verdunstenlassen umkrystallisiert oder, wenn das Ausgangsprodukt genügend rein war, aus der Lösung in Aceton durch Wasser gefällt. Auch aus der Lösung in Lauge kann der Körper mitunter durch Säure in krystallinischer Form erhalten werden. Petroläther löst den Körper nicht. Ist derselbe einmal amorph und harzig geworden, dann scheitern alle Versuche, wieder ein krystallinisches Produkt zu erhalten. In reinem Zustand stellt das

2, 4-Dioxybenzalphenylrhodanin ein orangegelbes krystallinisches Pulver dar, das keinen deutlichen Schmelzpunkt zeigt; einmal wurde er bei 340 bis 350°, ein anderes Mal über 360° gefunden; es scheint wesentlich von der Art des Erhitzens abzuhängen. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet, da bereits bei 90° Dunkelfärbung eintrat.

Analyse:

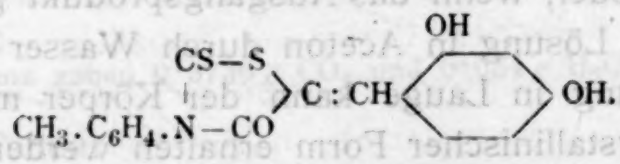
I. 0·1621 *g* Substanz gaben 0·3461 *g* $CO_2$ und 0·0517 *g* $H_2O$.
II. 0·1577 *g* Substanz gaben 0·337 *g* $CO_2$ und 0·050 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3NS$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| C ..... | 58·32 | 58·22 | 58·27 |
| H ..... | 3·37 | 3·51 | 3·55 |

Wird die Substanz in etwas Wasser aufgeschlemmt oder noch besser die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt und mit einem Tropfen Lauge versetzt, so entsteht eine prächtige, carmoisinrote Färbung, die auf Zusatz von Säure wieder der ursprünglichen Gelbfärbung Platz macht. Dieses Spiel kann beliebig oft wiederholt werden, d. h. der Körper ist durch den scharfen Umschlag ein recht empfindlicher Indikator. Leider hält sich die alkoholiche Lösung nicht sehr lange; gewöhnlich tritt der Farbenumschlag am zweiten Tage nicht mehr auf. Übrigens ist für diese Farbenreaktion eine vollständige Reinheit der Substanz nicht erforderlich; auch die alkoholische Lösung der oben erwähnten harzigen Produkte gibt die Reaktion mit der gleichen Schärfe. Die verhältnismäßig geringe Beständigkeit dürfte einer praktischen Verwendung wohl im Wege sein.

### β-2, 4-Dioxybenzal-ν-tolylrhodanin.




Da sich erwarten ließ, daß mit der Vergrößerung des Moleküls schwerer lösliche und infolgedessen leichter zu reinigende Derivate des Resorcylaldehyds erhalten werden

konnten, wurden die folgenden Verbindungen dargestellt, ohne daß jedoch, wie vorweg erwähnt sein mag, dieser Zweck erreicht worden wäre.

Die Substanz wurde in der gleichen Art wie die vorige dargestellt; durch Verdunsten des Reaktionsproduktes wurde eine amorphe, gelbbraune, harzige Masse erhalten, die durch Umlösen in Alkohol und später durch Fällung der Acetonlösung mit Wasser reiner erhalten wurde. Das so dargestellte Produkt erwies sich mikroskopisch nur als teilweise krystallisiert. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper ungemein leicht löslich, fast noch leichter als die entsprechende Phenylverbindung. Im trockenen Zustand stellt die Substanz ein schmutzigorangegelbes Pulver dar, das beim Reiben ungemein stark elektrisch wird. Im Kapillarröhrchen erhitzt, färbt sich der Körper von 150° ab immer dunkler und ist bei ungefähr 200° zu einer braunroten Flüssigkeit geschmolzen; ein scharfer Schmelzpunkt ließ sich nicht beobachten.

Analyse:

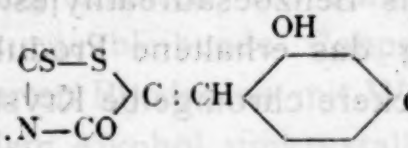
0·1802 *g* Substanz gaben 0·3938 *g* $CO_2$ und 0·0647 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C..... | 59·43 | 59·59 |
| H..... | 3·82 | 4·01 |

Gegenüber Lauge verhält sich der Körper genau so wie die Phenylverbindung.

### β-2, 4-Dioxybenzal-ν-naphtylrhodanin.




Durch Kondensation von β-Naphtylrhodanin und Resorcylaldehyd in Eisessig erhalten. Das dunkelgefärbte, harzige Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Gestalt eines gelben, staubenden Pulvers erhalten, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des

Petroläthers sehr leicht löslich ist. Mikroskopisch untersucht, war das Produkt nur teilweise krystallisiert (Platten und feine Nadeln), weshalb wohl auch die Analyse nicht sehr genaue Zahlen ergab. Der Schmelzpunkt war undeutlich und lag etwa bei 190 bis 200°.

Analyse:

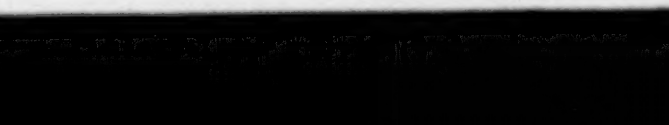
0·155 *g* Substanz gaben 0·361 *g* $CO_2$ und 0·0526 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 63·28 | 63·51 |
| H ..... | 3·46 | 3·80 |

Der Körper gibt wie der vorerwähnte eine prächtige Carmoisinrotfärbung mit Lauge, die auf Säurezusatz einer Gelbfärbung Platz macht.

### β-1, 3-Phtalal-bis-ν-phenylrhodanin.[1]



Wird Isophtalaldehyd mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge Phenylrhodanin in Eisessig einige Zeit gekocht, so beginnt bald die Abscheidung feiner Krystalle, die trotz Siedesteinchen etc. ein starkes Stoßen der Flüssigkeit verursachen, so daß der Prozeß unterbrochen werden muß. Nach dem Erkalten saugt man ab und erhitzt das Filtrat von neuem, wodurch man fast eine theoretische Ausbeute (einmal 98·3%) an Rohprodukt erhält. Da die Substanz in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich ist, krystallisiert man am besten aus Benzoesäureäthylester um und kocht zur weiteren Reinigung das erhaltene Produkt noch mit Alkohol aus. Man erhält lockere chromgelbe Krystallkuchen, die einen

---

[1] Die Namengebung dieses komplizierten Körpers stößt auf Schwierigkeiten. Ich würde vorschlagen, den vierwertigen Komplex $=CH.C_6H_4.CH=$ als »Phtalal« zu benennen, wodurch ein ähnliches Verhältnis wie zwischen Benzal und Benzyl angedeutet werden soll. Leider wird der Ausdruck »Phtalyl« nicht für das dem Benzyl entsprechende Radikal $-CH_2.C_6H_4.CH_2-$ gebraucht.

unscharfen Schmelzpunkt von über 360° zeigen. Außer dem genannten Ester wird die Substanz auch von Anilin in der Siedehitze leicht aufgenommen. Die aus heißem Benzol erhaltenen Krystalle zeigen unter dem Mikroskop eigentümliche, gekrümmte, von einem Punkte ausstrahlende feinste Nadeln.

Analyse:

0·159 *g* Substanz gaben 0·352 *g* $CO_2$ und 0·0481 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{26}H_{16}O_2N_2S_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 60·42 | 60·37 |
| H ..... | 3·12 | 3·38 |

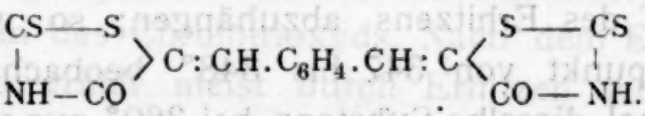
Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparate vorgenommen.

Lösungsmittel Anilin; $K = 32$.

| Gewicht des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Erhöhung des Siedepunktes | Molekulargewicht Gefunden | Molekulargewicht Berechnet |
|---|---|---|---|---|
| 30·0 *g* | 0·6335 *g* | 0·135° | 500 | 516 |

Die vorliegende Verbindung beweist, daß sich auch Dialdehyde mit Rhodaninen kondensieren lassen, wodurch ein neuer Typus dieser Körper gegeben ist.

### β-1, 3-Phtalal-bisrhodanin.



Durch Vereinigung des Isophtalaldehyds mit Rhodanin in eisessigsaurer Lösung erhalten; das durch Verdunsten des Reaktionsgemisches zurückbleibende Rohprodukt wird zur Entfernung unveränderten Rhodanins mit Wasser ausgekocht und aus viel kochendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es in Gestalt feiner gelber Nadeln, die auch in Aceton etwas löslich sind und sich besonders leicht in Benzoesäureäthylester lösen. Beim Erhitzen im Kapillarrohr tritt bei 240° Sinterung ein, worauf zwischen 260 und 265° Schmelzen unter Zersetzung erfolgt. Die trockene Substanz wird beim

Reiben stark elektrisch und ist deshalb recht schwierig handzuhaben.

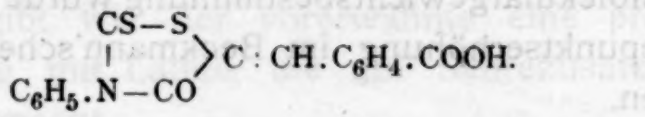
Analyse:

I. 0·1473 *g* Substanz gaben 0·249 *g* $CO_2$ und 0·030 *g* $H_2O$.
II. 0·1246 *g* Substanz gaben beim Verbrennen mit Soda und Chlorat 0·3174 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{14}H_8O_2N_2S_4$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C ..... | 46·11 | 46·09 | — |
| H ..... | 2·21 | 2·28 | — |
| S ..... | 35·21 | — | 35·00 |

### ν-Phenylrhodanin-β-1, 3-phtalaldehydsäure.



Diese Verbindung wird wie die vorige aus Phenylrhodanin und Isophtalaldehydsäure erhalten; nach kurzem Erhitzen erstarrt das Reaktionsprodukt zu einem gelben Krystallkuchen, der nach dem Erkalten abgesaugt und nach dem Auskochen mit Alkohol, der nur wenig auflöst, analysenrein ist. Auch durch Krystallisieren aus siedendem Anilin kann die Substanz gereinigt werden. In den anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper wenig löslich. Der Schmelzpunkt ist wie bei allen diesen Phtalsäurederivaten sehr undeutlich und scheint wesentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens abzuhängen; so wurde einmal ein Schmelzpunkt von 347 bis 348° beobachtet, während ein anderesmal dieselbe Substanz bei 360° nur gesintert, aber nicht deutlich geschmolzen war. Im reinen Zustand bildet der Körper eine leichte, lockere Krystallmasse von cadmiumgelber Farbe.

Analyse:

0·1761 *g* Substanz gaben 0·3854 *g* $CO_2$ und 0·0546 *g* $H_2O$.

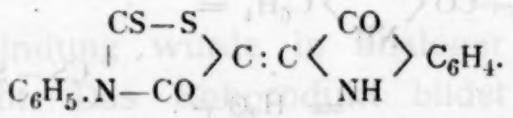
In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{11}O_3NS_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 59·78 | 59·68 |
| H ..... | 3·25 | 3·46 |

Wird die Substanz kurze Zeit mit etwas Lauge unter Zusatz von Alkohol gekocht, die Flüssigkeit dann abgekühlt und angesäuert, so fällt ein krystallinischer weißer Niederschlag aus. Versetzt man nun mit einem Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, so erhält man eine lebhaft chromgrüne Färbung, welche der durch Spaltung entstandenen Säure $COOH.C_6H_4.CH:C(SH).COOH$ zukommt, die noch näher untersucht werden wird.

Versuche, die Rhodanine mit dem einfachsten Dialdehyd, dem Glyoxal, zu verbinden, haben bisher zu keinem Resultat geführt.

### ν-Phenylrhodanin-2-indolindigo.



Da sowohl Aldehyde, wie gewisse Diketone (Phenanthrenchinon) mit den Körpern der Thiazolgruppe unter Wasseraustritt reagieren, so ließ sich ein analoges Verhalten vom Isatin, das ja auch als Diketon aufgefaßt werden kann, vermuten. Der Versuch hat die Annahme bestätigt.

Werden äquimolekulare Mengen von Phenylrhodanin und Isatin mit wenig Eisessig erwärmt, so löst sich bald alles auf, die Flüssigkeit färbt sich dunkelgelbrot und nach wenigen Minuten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei von dem Aussehen des Chromtrioxyds. Nach dem Erkalten saugt man ab und erhält meist durch Erhitzen der Mutterlauge noch eine weitere Menge des Körpers. Die Krystalle werden aus siedendem Alkohol, worin die Substanz übrigens recht schwer löslich ist, umkrystallisiert. Beim Abkühlen, beziehungsweise Einengen der alkoholischen Lösung erhält man feine, zusammengelegte Nädelchen oder zerfranste Prismen, die abfiltriert und getrocknet einen schimmernden, papierähnlichen Krystallfilz von prächtig purpurroter Farbe darstellen. Die Substanz ist auch in heißem Benzol, siedendem Eisessig und Benzoesäureäthylester, besonders in letzterem, löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 260°.

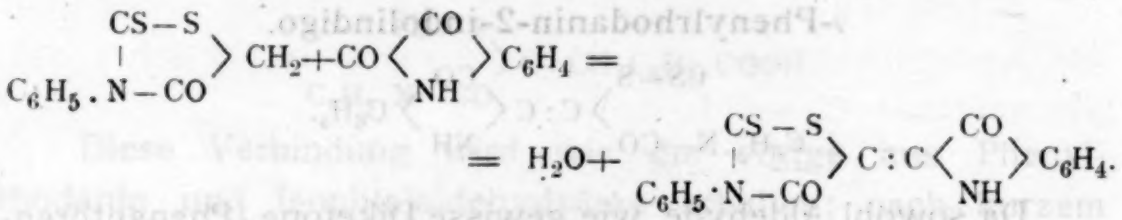
Analyse:

0·1465 *g* Substanz gaben 0·324 *g* $CO_2$ und 0·042 *g* $H_2O$.

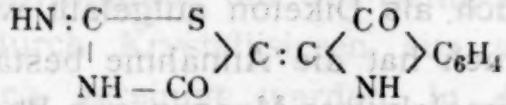
In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{17}H_{10}O_2N_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 60·31 | 60·31 |
| H ..... | 2·98 | 3·21 |

Die Zusammensetzung beweist, daß das Isatin sich mit dem Phenylrhodanin unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigt hat, so daß über die Konstitution der Verbindung kaum ein Zweifel aufkommen kann:



**Isothiohydantoin-2-indolindigo.**



Nach kurzem Erwärmen der Komponenten in Eisessig scheidet sich das Kondensationsprodukt krystallinisch ab. Das Rohprodukt bildet ein chromrotes, schimmerndes Pulver, das in siedendem Alkohol nur wenig löslich ist, desgleichen in Aceton; besser löst es sich in kochendem Anilin, Eisessig und Benzoesäureäthylester. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es feine, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die abfiltriert, ein braunlichrotes Krystallpulver darstellen. Die Substanz ist bei 360° noch nicht geschmolzen, aber anscheinend schon zersetzt. Zur Analyse wurde die exsikkatortrockene Substanz bei 100° getrocknet, wobei ziemlich starker Gewichtsverlust eintrat. Da durch das Kochen mit Eisessig auch die Möglichkeit vorhanden war, daß sich eine Iminogruppe des Thiohydantoins gegen Sauerstoff umgetauscht habe, wurde auch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

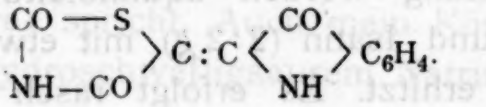
Analyse:

I. 0·1268 *g* Substanz gaben 0·2504 *g* $CO_2$ und 0·0347 *g* $H_2O$.
II. 0·243 *g* Substanz gaben 37·3 *cm*³ N bei 18° und 732 *mm*.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{11}H_7O_2N_3S$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| C ..... | 53·84 | 53·85 | — |
| H ..... | 2·88 | 3·06 | — |
| S ..... | 17·14 | — | 17·06 |

**Senfölessigsäure-2-indolindigo.**



Diese Verbindung wurde in analoger Weise wie die vorige dargestellt. Das Rohprodukt bildet ein rotbraunes, glänzendes Pulver, das in Alkohol, Aceton, Benzoesäureäthylester und Eisessig auch in der Wärme nur wenig löslich ist; besser wird der Körper von siedendem Anilin aufgenommen. Die Substanz färbt sich beim Erhitzen im Kapillarröhrchen über 300° immer dunkler, ist aber bei 370° noch nicht geschmolzen. Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig umkrystallisiert; sie bildete darnach ein orangegelbes Pulver.

Analyse:

0·1587 *g* Substanz gaben 0·311 *g* $CO_2$ und 0·0357 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

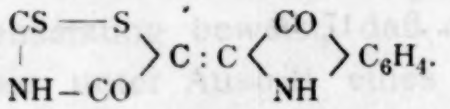
| | Berechnet für $C_{11}H_6O_3N_2S$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 53·63 | 53·44 |
| H ..... | 2·46 | 2·52 |

Als die vorstehend beschriebenen Isatinverbindungen schon seit langem dargestellt worden waren, ersah ich bei der Durchsicht der Literatur, daß A. Felix und P. Friedländer[1] schon vor Jahren eine Verbindung von Rhodanin

[1] Monatshefte für Chemie, *31*, 55 bis 79 (1910).

mit α-Isatinanilid erhalten hatten, die von ihnen als 5-Thiazolthiol-2-indolindigo bezeichnet wurde. Es lag nun nahe, diese Verbindung nicht auf dem umständlicheren Wege über das Isatinanilid, sondern direkt durch Kondensation von Isatin und Rhodanin durch Eisessig darzustellen.

**Rhodanin-2-indolindigo.**



Zur Darstellung werden äquimolekulare Mengen von Rhodanin (2 *g*) und Isatin (2·2 *g*) mit etwa 20 *cm*³ Eisessig unter Rückfluß erhitzt. Es erfolgt rasch Lösung zu einer bernsteingelben Flüssigkeit, die bald dunkelorange wird. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung von Nadeln, die bald ein starkes Stoßen verursacht. Man läßt erkalten, saugt dann ab und erhitzt das Filtrat von neuem. Zuletzt wird der Eisessig auf dem Wasserbad verjagt und die zurückbleibenden braunschwarzen Krystallkrusten aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten des Alkohols, beziehungsweise beim teilweisen Abdestillieren scheidet sich die Verbindung in kleinen Krystallen aus, die metallisch glänzende Schlieren in der Flüssigkeit hervorrufen. Unter dem Mikroskop erkennt man braune breite Nadeln oder Wetzsteinformen. Abfiltriert, bildet die Substanz ein dunkelbraunes, krystallinisches Pulver von schwachem Bronceglanz. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, über 300° wird das Kapillarrohr undurchsichtig und füllt sich mit dunklem Dampf. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung.

Analyse:

0·1597 *g* Substanz gaben 0·2959 *g* $CO_2$ und 0·0357 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{11}H_6O_2N_2S_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 50·34 | 50·53 |
| H ..... | 2·31 | 2·50 |

Nach der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Substanz unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß dieselbe mit dem von Felix und Friedländer hergestellten 5-Thiazolthiol-2-indolindigo identisch ist. Ich habe deshalb auch bei der Namengebung der Isatinverbindungen die von Friedländer gebrauchte Bezeichnung »-2-Indolindigo« beibehalten; ob man aber Rhodanin oder Thiazothiol sagt, ist natürlich gleichgültig, doch glaubte ich den bisher so oft gebrauchten Ausdruck des Rhodanins beibehalten zu sollen. Als alleinige Differenz zwischen meinem Körper und dem Friedländer'schen habe ich gefunden, daß sich mein Produkt in Eisessig mit rein brauner Farbe auflöst, während Friedländer von einer »blaustichig roten Nuance« spricht. Auch mein Körper lieferte, in Soda gelöst, mit hydroschwefligsaurem Natrium eine gelbe Lösung.

Die Einwirkung von Isatin auf Phenylthiohydantoin hat bisher zu keinem einheitlichen Produkt geführt, doch sollen die Versuche gelegentlich wieder aufgenommen werden.

# Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe

(Zweite Mitteilung)

Von

Hans Meyer und Alice Hofmann

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Februar 1917)

In Fortsetzung unserer Versuche über die primären Zerfallsprodukte der aromatischen Verbindungen durch Überhitzung[1] haben wir zunächst das

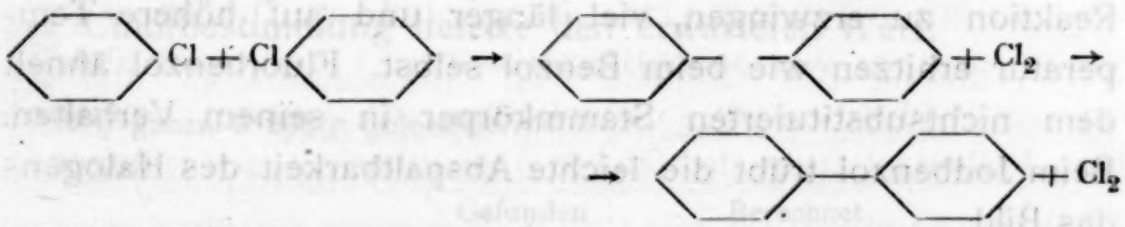
**Verhalten der aromatischen Halogenverbindungen**

studiert.

Es wurden, soweit dies unter den gegenwärtigen Verhältnissen möglich war, charakteristische Vertreter von Ortho-, Meta- und Paraverbindungen aller vier Halogene untersucht.

In allen Fällen wird sowohl Halogen als auch Wasserstoff abgespalten; von den Halogenen, wie zu erwarten war, Jod am leichtesten, Fluor am schwersten. Jod wird zum größten Teile, Brom und Chlor spurenweise in elementarer Form erhalten, sonst als Halogenwasserstoff.

An Stelle des Halogens tritt Wasserstoff in den aromatischen Kern: Verkettung der Reste an der Stelle, wo der Substituent gewesen war, also z. B. nach dem Schema:

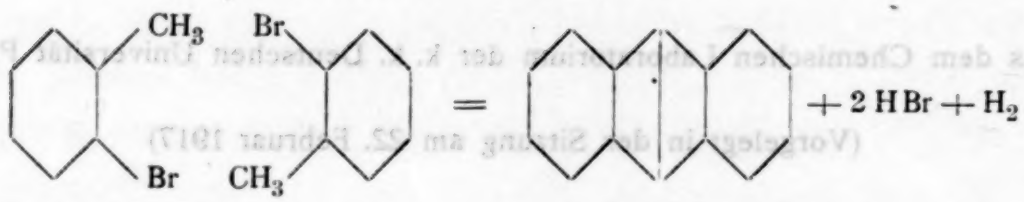



[1] Erste Mitteilung: Monatsh., *37*, 681 (1916).

wurde nie mit Sicherheit beobachtet: wo, wie z. B. beim Jodbenzol, kleine Mengen Diphenyl sich fanden, kann man auch die sekundäre Bildung des Zweikernsystems aus dem reichlich entstandenen Benzol annehmen.

Die Halogenabspaltung tritt, mit Ausnahme der Jodverbindungen, bei den Meta- und Paraderivaten gegen die Wasserstoffabspaltung und Verkettung sehr zurück.

Von Orthoverbindungen haben wir vorläufig nur das Bromtoluol untersuchen können, das außerordentlich leicht und glatt nach der Gleichung:




Anthracen liefert. Es dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, daß sich Orthochlor- und Orthojodtoluol ebenso verhalten werden. Interessanter dürfte das Resultat beim Orthofluortoluol werden, dessen Darstellung wir in Angriff genommen haben.

Bei den Monohalogenbenzolen tritt als Hauptreaktion die Bildung von parasubstituierten Diphenylen ein. Als Nebenprodukt wurde gelegentlich etwas Orthoderivat erhalten. Ist die Parastellung auch durch Halogen besetzt, so tritt Orthokondensation ein (1.1.3.3-Tetrachlordiphenyl aus *p*-Dichlorbenzol) oder das eine Halogenatom wird abgespalten (Paradibrombenzol) und man erhält aus dem ebenfalls noch nachweisbaren Monosubstitutionsprodukt die auch aus diesem direkt entstehenden Derivate.

Sehr bemerkenswert ist, daß namentlich Chlor und Brom den Benzolkern widerstandsfähiger machen: man muß, um Reaktion zu erzwingen, viel länger und auf höhere Temperatur erhitzen wie beim Benzol selbst. Fluorbenzol ähnelt dem nichtsubstituierten Stammkörper in seinem Verhalten. Beim Jodbenzol trübt die leichte Abspaltbarkeit des Halogens das Bild.

Quecksilberdampf beschleunigt die Reaktion (Brombenzol).

Von den Toluolderivaten ist das Orthobromtoluol schon erwähnt worden. Von Metaverbindungen konnte bisher nur das *m*-Fluortoluol untersucht werden. Es liefert fast ausschließlich *m*-Fluordibenzyl. *p*-Fluortoluol dagegen läßt fast nur *p*-Fluorstilben entstehen, das gut krystallisiert. Die geringen flüssigen Mutterlaugen enthalten wahrscheinlich, neben weiteren Stilbenmengen, etwas *p*-Fluordibenzyl. Es konnte indes kein reines (festes) Produkt daraus isoliert werden. Analoges gilt vom *p*-Jodtoluol.

Beim *p*-Chlortoluol überwiegt dagegen die Beständigkeit des *p*-Dichlordibenzyls; das zugehörige Stilben konnte nur dann in greifbarer Menge erhalten werden, wenn andauernd und hoch erhitzt worden war.

Zur Anthracenbildung haben die untersuchten Halogentoluole der Meta- und Parareihe durchaus keine Neigung.

Im einzelnen ergaben die Versuche das Folgende.

### Chlorbenzol.

Nach zwölfstündigem Erhitzen auf helle Rotglut war ungefähr die Hälfte der Substanz in Reaktion getreten.

Beim Fraktionieren wurde nach der Entfernung des unveränderten Chlorbenzols eine geringe Menge bei 250 bis 295°, dann etwas größere Mengen von 295 bis 300° und die Hauptmenge bei 300 bis 305° aufgefangen.

Der über 305° übergehende Anteil (Siedepunkt bis 320°) erstarrte nach dem Verreiben mit Äther. Die Krystallmasse wurde abgepreßt und schmolz ohne weitere Reinigung bei 139 bis 142°. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol blieb der Schmelzpunkt bei 144 bis 145° konstant.

Die Substanz ist mit *p*-Dichlordiphenyl identisch, für das Schmelzpunkt 148° und Siedepunkt 315° angegeben werden. Die Chlorbestimmung lieferte den erwarteten Wert:

0·203 *g* gaben 0·262 *g* Chlorsilber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Cl ..... | 31·9% | 31·8% |

Da aus den unter 305° übergegangenen Fraktionen in keinerlei Weise feste Anteile abtrennbar waren, wurden die einzelnen Fraktionen, alle mit gleichem Erfolg, oxydiert.

Das Öl wurde in Eisessig gelöst und mit der fünffachen Menge Chromtrioxyd versetzt. Die anfangs heftige Reaktion wurde durch Kühlen in Schranken gehalten, schließlich noch eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, mit Lauge übersättigt und durch Ausschütteln mit Äther unangegriffene Anteile entfernt. Durch Ansäuern ließ sich aus der alkalischen Lösung eine reichliche Menge eines krystallinischen Niederschlages gewinnen, der abgesaugt, getrocknet und sublimiert wurde. Schmelzpunkt des Sublimats im geschlossenen Röhrchen 235 bis 236°, schöne glänzende Blättchen; Mischschmelzpunkt mit *p*-Chlorbenzoesäure unverändert.

Das Filtrat von der *p*-Chlorbenzoesäure wurde mit Äther erschöpft. Nach dem Waschen des Extraktionsmittels wurde destilliert und nach der Entfernung von Äther und des größten Teiles der mitextrahierten Essigsäure ein schwach grünlicher Rückstand erhalten, der auf Ton abgepreßt und hierauf sublimiert wurde. Die so erhaltenen schönen, glänzenden, farblosen Blättchen schmolzen bei 131 bis 135°. Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert und nochmals sublimiert. Der nunmehr (im beiderseits geschlossenen Röhrchen) erhaltene Schmelzpunkt 137 bis 138° blieb beim weiteren Umkrystallisieren konstant. Die Substanz ist nach Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt als Orthochlorbenzoesäure anzusprechen.

Das Filtrat vom Umkrystallisieren der Orthochlorbenzoesäure wurde auf Benzoesäuregehalt untersucht, doch konnte keine aufgefunden werden.

Ebensowenig ließ sich im Vorlauf des Rohöls Benzol oder in den höheren Fraktionen unsubstituiertes Diphenyl nachweisen.

Während des Glühens war Chlorwasserstoff- und (in geringer Menge) Chlorabspaltung festzustellen.

Die Reaktionsprodukte sind also: *p*-Dichlordiphenyl neben Monochlordiphenylen; eine Chlorbestimmung des flüssigen, von 300 bis 305° übergehenden Hauptanteiles ergab einen Wert,

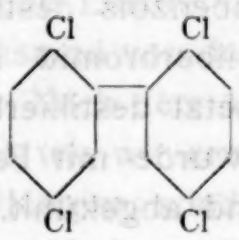
der nur einige Prozente unter dem für Dichlordiphenyl berechneten lag. Es werden also noch reichliche Mengen an *p*- (neben vielleicht *o*-) Dichlordiphenyl und Monochlordiphenyle in diesem untrennbaren Gemisch vorliegen.

### *p*-Dichlorbenzol.

Die Reaktion erfordert sehr helle Rotglut und vielstündiges Erhitzen.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde der geschmolzene Kolbeninhalt mit Wasserdampf behandelt und dadurch kleine Mengen von Monochlorbenzol und unverändertes Dichlorbenzol abgetrennt. Die Destillation muß sehr lange fortgesetzt werden, wenn sie vollständig sein soll. Der nichtflüchtige, harzige Rückstand wurde mit Eisessig ausgekocht. Es ging fast alles in Lösung. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels wurde stark abgekühlt und dadurch eine reichliche Menge gelblicher Krystalle abgetrennt, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol und hierauf aus Petrolpentan, unter Zusatz von Tierkohle, bei 84 bis 85° unverändert blieb.

Die Analyse[1] erwies das Vorliegen von Tetrachlordiphenyl:




4·297 *mg* gaben 7·87 *mg* Chlorsilber.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl ..... | 48·3 % | 45·3 % |

Andere Reaktionsprodukte konnten nicht aufgefunden werden.

### Brombenzol.

Neben unverändertem Brombenzol wurden zwei Fraktionen von 270 bis 300° und von 300 bis 330° aufgefangen.

[1] Die Substanz enthielt noch eine Spur Tierkohle.

Da es auf keine Weise gelang, aus den Ölen etwas Festes abzuscheiden, wurden sie mit der fünffachen Menge Chromtrioxyd oxydiert. Die Reaktion war nicht sehr lebhaft. Sie lieferte eine in Wasser schwer lösliche Säure, die nach dem Umkrystallisieren und Sublimieren bei 250° schmolz und sich als *p*-Brombenzoesäure erwies.

Da — ähnlich wie beim Chlorbenzol — die Reaktion nur langsam vor sich ging, so daß die Ausbeuten an umgewandelter Substanz recht kleine waren, wurde mit Erfolg versucht, die Zersetzung des Brombenzols durch Katalysatorwirkung zu beschleunigen.

Zu diesem Zweck wurde das Erhitzen bei Gegenwart einiger Tropfen Quecksilber vorgenommen, dessen Dampf mit auf die Reaktionstemperatur gebracht wurde.

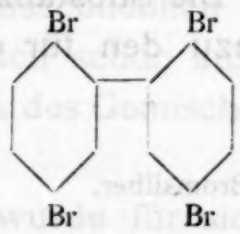
Die Wirkung des Quecksilbers zeigte sich einerseits in einer wesentlich vergrößerten Bromabspaltung, andrerseits aber auch darin, daß die Menge der kondensierten Substanz sehr bedeutend erhöht wurde, so daß es gelang, aus ihr einen einheitlichen Körper abzutrennen.

Aus dem Vorlauf konnte in üblicher Weise Benzol erhalten und rein dargestellt werden. Nach dem Entfernen des unveränderten Brombenzols destillierten flüssige Anteile, mit ihnen etwas Quecksilberbromid. Bis 320° war, mit Ausnahme von nicht unzersetzt destillierbarem Harz, das Meiste übergegangen. Das Öl wurde mit Pentan vermischt, filtriert und auf —80° andauernd abgekühlt. Es trat reichliche Krystallisation ein. Die aus Alkohol umkrystallisierte Ausscheidung schmolz bei 87 bis 88° und erwies sich als *p*-Bromdiphenyl.

### *p*-Dibrombenzol.

Beim ersten Versuch wurde ganz ebenso vorgegangen, wie für die Aufarbeitung des Produktes aus *p*-Dichlorbenzol beschrieben wurde. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Eisessigs wurde nach einigem Stehen krystallinisch. Nach dem Abpressen auf Ton wurde die Substanz, die in Methylalkohol außerordentlich schwer, in Eisessig nicht leicht löslich ist, aus letzterem umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle

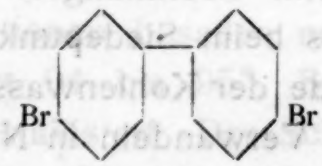
schmolzen bei 210 bis 211°. Die Substanz war sehr bromreich. Zur vollständigen Reinigung war ihre Menge ungenügend. Wahrscheinlich liegt Tetrabromdiphenyl




vor. Bei einem zweiten Versuche, bei dem längere Zeit erhitzt worden war, erwies sich das Reaktionsprodukt als nur mehr teilweise fest. Es wurde abgesaugt.

Der feste Anteil wurde mit Wasserdampf von der Hauptmenge des unveränderten Dibrombenzols befreit und der harzige Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten schied sich ein gelbliches Öl ab, das in der Kälte mit Methylalkohol verrieben wurde. Dadurch konnte noch eine reichliche Menge Dibrombenzol entfernt werden. Der Rückstand krystallisierte nach längerem Stehen. Er wurde auf Ton abgepreßt und lieferte den später zu besprechenden Körper vom Schmelzpunkte 117°.

Die äthylalkoholische Lösung enthielt anscheinend nur Dibrombenzol. Der Rückstand von der Alkoholextraktion wurde mit Eisessig ausgekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde aber nicht, wie wir erwartet haben, der bei 210 bis 211° schmelzende Körper, sondern ein Produkt erhalten, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus viel Alkohol konstant bei 162 bis 163° schmolz und der Analyse und seinen Eigenschaften nach als *pp*-Dibromdiphenyl




anzusprechen ist.

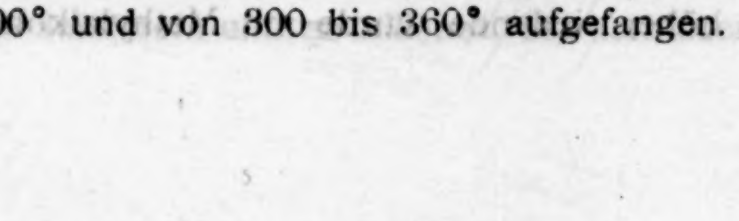
Der flüssige Anteil des Rohproduktes wurde fraktioniert. Ein Teil ging beim Siedepunkt des Brombenzols (sehr wenig), die Hauptmenge beim Siedepunkt des Dibrombenzols über. Das höher siedende wurde mit Methylalkohol gekocht

und dadurch noch weitere Mengen Dibrombenzol entfernt. Der Rückstand erstarrte nach längerem Stehen in der Kälte. Aus viel siedendem Alkohol werden hübsche Nadeln erhalten, die bei 117° schmelzen. Die Substanz sublimiert sehr schön. Die Analyse ergibt nahezu den für ein Dibromdiphenyl berechneten Bromgehalt:

5·613 *mg* lieferten 7·074 *mg* Bromsilber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| Br..... | 53·6% | 51·3% |

Wahrscheinlich liegt eines der möglichen Orthoderivate vor.




## Jodbenzol.

Schon bald nach Beginn des Erhitzens macht sich die Abspaltung von Jod durch das Auftreten violetter Dämpfe bemerkbar. Nach einigen Stunden wurde unterbrochen, als das charakteristische Prasseln im Kolben die Bildung niedrig siedender Anteile in der Flüssigkeit anzeigte.

An den kupfernen Zuleitungsröhren waren graue krystalline Krusten von Kupferjodür abgeschieden. Beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes wurde ein reichlicher Vorlauf, der unter 100° siedete, abgetrennt. Schütteln mit Bisulfit entfernte kleine Jodmengen. Beim nochmaligen Fraktionieren dieses Anteiles ging fast alles beim Siedepunkt des Benzols über. Durch Ausfrieren wurde der Kohlenwasserstoff ganz rein abgeschieden und durch Verwandeln in Nitrobenzol etc. identifiziert.

Vor dem weiteren Fraktionieren wurde energisch mit Bisulfitlösung geschüttelt und getrocknet. Nach dem Abtrennen des unveränderten Jodbenzols wurden zwei Fraktionen von 250 bis 300° und von 300 bis 360° aufgefangen.

Es gelang auf keinerlei Weise, aus einer der beiden Fraktionen, die beide stark jodhaltige, farblose, lichtbrechende Öle bildeten, etwas Festes abzutrennen.

Daß indessen hier ausschließlich ein Gemisch von Joddiphenylen vorliegt, ließ sich schon aus dem Siedepunkt, vor allem aber durch Reduktion des Gemisches zur Stammsubstanz, erkennen.

Jede der Fraktionen wurde für sich in heißem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Natriumamalgam 8 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt.

Dann wurde die alkoholische Lösung mit Salzsäure abgesättigt und in Wasser eingegossen. Es trat sofort krystalline Fällung eines reichlichen Niederschlages auf, der in Chloroform aufgenommen wurde. Der Rückstand des Lösungsmittels einmal aus wenig Alkohol umkrystallisiert, erwies sich als reines Diphenyl vom Schmelzpunkt 67 bis 68° (Mischungsschmelzpunkt etc.). Außer Diphenyl waren keine anderen Substanzen zugegen.

## Fluorbenzol.

Nach dem Abdestillieren des unveränderten Anteiles stieg das Thermometer rasch auf über 200°. Die Fraktion 200 bis 300° wurde beim starken Abkühlen fast vollständig fest. Höher siedende Anteile waren nicht vorhanden.

Das abgesaugte flüssige Produkt wurde nochmals fraktioniert.

Es gingen wieder kleine Mengen Fluorbenzol über und dann eine Hauptfraktion von 230 bis 260°, die im Kohlensäure-Äthergemisch wieder reichliche Mengen Krystalle abschied. Die Krystallfraktionen besaßen nach dem Abpressen beide den Schmelzpunkt 94 bis 95°. Sie wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht. Schöne, farblose Blättchen. Die Analyse führte zur Formel $C_{12}H_8Fl_2$.

Die Substanz erwies sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem schon bekannten, als wirksamer Bestandteil des Keuchhustenmittels Antitussin dienenden *pp*-Difluor-

diphenyl. Der erste Darsteller[1] der Substanz hat den Schmelzpunkt 88 bis 89° gefunden.

4·464 *mg* gaben 1·71 *mg* Wasser und 12·46 *mg* Kohlendioxyd.

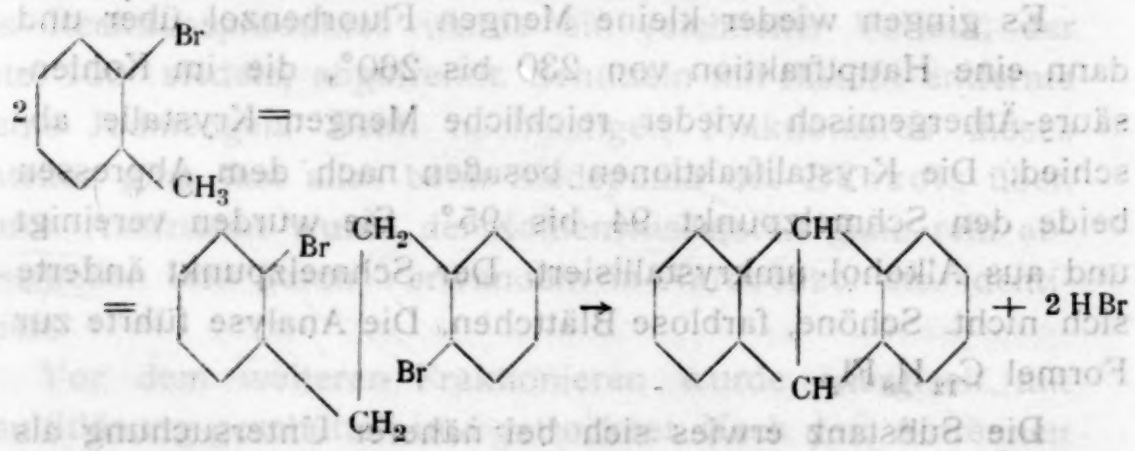
| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| C ..... | 76·1 % | 75·8 % |
| H ..... | 4·3 | 4·2 |

Beim Glühen des Fluorbenzols ließ sich die Abspaltung von etwas Fluorwasserstoff aus dem Irisierendwerden der Kolbenwände und dem Abblättern feiner Glasflitterchen erkennen.

### Orthobromtoluol.

Beim Erhitzen trat sehr bald massenhafte Entwicklung von Bromwasserstoff auf.

Das Reaktionsprodukt lieferte nach dem Abtrennen des aus unverändertem Bromtoluol bestehenden Vorlaufes ein zwischen 260 bis 360° übergehendes Destillat, das schon im Kühlrohre größtenteils erstarrte. Nach dem Absaugen einmal unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert, war die Substanz farblos und schmolz bei 206°, war aber, wie die Analyse lehrte, noch bromhaltig. Erst wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei in die Mutterlauge ein amorpher, an der Luft und im Licht sich rosa färbender, leicht löslicher Begleiter ging, führte zu einer reinen, bromfreien Substanz, die nach dem Schmelzpunkt 213°, der Überführbarkeit in Anthrachinon, in das charakteristische Pikrat und das schöne, bei 221 bis 222° schmelzende 9.10-Dichlorderivat als Anthracen erkannt wurde, dessen Entstehen nach dem Schema:




leicht verständlich ist.

[1] Wallach, Ann., *235*, 271 (1886).

Vermutlich wird sich diese äußerst glatt verlaufende Synthese auch für die Darstellung substituierter Anthracene verwenden lassen, was wir untersuchen wollen.

Der geringe flüssige Anteil des Reaktionsproduktes lieferte bei der Oxydation mit Permanganat etwas Orthobrombenzoesäure und Anthrachinon, enthält also neben noch in Lösung verbliebenem Anthracen wahrscheinlich *o o* Dibromstilben und *o o*-Dibromdiphenyl.

## Parachlortoluol.

Der bei 220 bis 260° übergehende Hauptanteil des Destillates wurde mit dem doppelten Volumen Petrolpentan vermischt und über Nacht im Weinhold'schen Gefäß in der Kohlensäure-Acetonkältemischung stehen gelassen. Es schieden sich dicke Krystallnadeln in großer Menge ab. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Pentan ließ den Schmelzpunkt auf 110 bis 111° steigen; die Mikrochlorbestimmung gab jetzt zwar den für ein Dichlordibenzyl berechneten Wert, ließ aber deutlich ersehen, daß die Substanz nicht ganz rein sei: ein Teil war nämlich merklich schwerer flüchtig.[1]

Die Substanz wurde deswegen nochmals fraktioniert destilliert und die leichter flüchtigen Anteile aus Hexan wiederholt umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt stieg noch um einen Grad, auf 111 bis 112°. Die Mikroanalyse erwies jetzt das Vorliegen einer reinen Substanz, die als Paradichlordibenzyl anzusprechen ist. Datta und Fernandes[2] geben für diese Substanz den Schmelzpunkt 111°, Kade[3] 112° an.

Aus den Mutterlaugen wurde durch mühseliges Fraktionieren in kleinen Mengen ein zweiter Körper herauspräpariert, der in reinem Zustande wesentlich schwerer löslich ist und in größerer Menge erhalten wurde, als versucht wurde, durch länger andauerndes Erhitzen bei höherer Temperatur aus dem Dichlordibenzyl Dichloranthracen darzustellen. Die Substanz,

---

[1] Die Mikroanalyse erwies sich hier, wie auch sonst oft, als ein Mittel, die Uneinheitlichkeit minimaler Substanzmengen zu erkennen.

[2] Am. soc., *38*, 1809 (1916).

[3] J. pr. (2), *19*, 462 (1879).

wiederholt aus Hexan und Alkohol umkrystallisiert, schmilzt konstant bei 168 bis 171°. Sie bildet feine, silberglänzende Nadeln, die sich auf dem Filter zu einem dichten Filz zusammenlagern. Die Analyse und der Vergleich mit den für *p*-Dichlorstilben angegebenen Eigenschaften zeigten, daß diese Substanz vorliegt.

Durch den Eintritt des Halogens in das Molekül wird also bewirkt, daß die Äthanwasserstoffe früher abgespalten werden als die für den Ringschluß in Betracht kommenden Wasserstoffatome des Kernes. Daß aus den Stilbenen keine Anthracenbildung mehr erfolgt, haben wir schon in der ersten Mitteilung ausgeführt.

Das stilbenhaltige Dichlordibenzyl ergab für 5·04 *mg* Substanz 5·787 *mg* Chlorsilber.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{12}Cl_2$ | Berechnet für $C_{14}H_{10}Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| Cl ..... | 28·4 % | 28·3 % | 28·5 % |

Das reine Dichlordibenzyl lieferte bei der Elementaranalyse aus 5·512 *mg* 13·528 *mg* $CO_2$ und 2·38 *mg* Wasser.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| C ..... | 66·9 % | 66·9 % |
| H ..... | 4·8 | 4·8 |

Das reine Dichlorstilben-ergab aus 5·648 *mg* 13·898 *mg* $CO_2$ und 2·19 *mg* Wasser.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| C ..... | 67·1 % | 67·5 % |
| H ..... | 4·3 | 4·1 |

## *p*-Fluortoluol.

Nach dem Abdestillieren des unveränderten Fluortoluols wurde eine Hauptfraktion von 270 bis 285° und ein kleiner Nachlauf bis gegen 320° aufgefangen. Beide Fraktionen erstarrten beim Abkühlen krystallinisch, die erstere fast vollständig. Nach dem Abpressen wurde aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 106° konstant blieb.

Das Produkt aus der Hauptfraktion war sofort farblos, das aus dem höher siedenden Anteil gelblich. Es wurde deshalb vermutet, daß es anthracenhaltig sei, doch erwies sich diese Annahme als irrig. Auch die gelbliche Substanz ließ sich unschwer reinigen. Sie ist mit dem Hauptprodukt identisch.

Die Reaktion verläuft hier rasch und bei nicht sehr hoher Temperatur. Wir mußten daher erwarten, daß die Substanz das *p p*-Difluordibenzyl sei. Präparate von drei verschiedenen Darstellungen — es sei erwähnt, daß es uns nicht immer gelungen ist, den Schmelzpunkt bis auf 106° hinaufzutreiben — ergaben aber genau auf das zugehörige Stilben stimmende Analysenwerte.

Präparat I. Schmelzpunkt 103 bis 104°.[1]

Präparat II. Schmelzpunkt 106°. 4·969 *mg* gaben 14·086 *mg* $CO_2$ und 2·01 *mg* Wasser.

Präparat III. Schmelzpunkt 105 bis 106°. 5·634 *mg* gaben 15·99 *mg* $CO_2$ und 2·48 *mg* Wasser.

| | Berechnet für | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $C_{14}H_{12}F_2$ | $C_{14}H_{10}F_2$ | I | II | III |
| C ..... | 77·0% | 77·7% | 77·5% | 77·3% | 77·4% |
| H ..... | 5·5 | 4·7 | 4·6 | 4·5 | 4·9 |

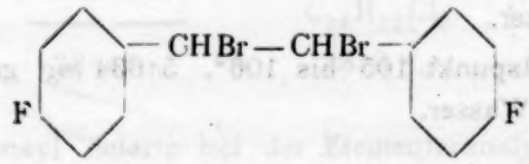
Das Difluordibenzyl ist also offenbar sehr wenig hitzebeständig. Wahrscheinlich ist es in der kleinen Menge des Öls enthalten, das als Nebenprodukt erhalten wird. Wir haben versucht, das in diesem Öl als zweiter Bestandteil noch vorhandene gelöste Difluorstilben durch Natriumamalgam zu reduzieren und dadurch das jedenfalls durch diesen zweiten Körper am Festwerden gehinderte Äthanderivat zum Krystallisieren zu bringen, aber das Stilben erwies sich sowohl in diesem Gemisch als auch in reiner Form als nicht reduzierbar, was übrigens, nach den bekannten Erfahrungen an anderen Stilbenen, zu erwarten gewesen war.

[1] Die Aufzeichnung über die Wägungen für diese Analyse ist uns zur Zeit nicht zugänglich.

Daß in dem Öl keine anderen Bestandteile vorliegen, ist außer durch den Siedepunkt durch das Resultat der Oxydation mit Permanganat bewiesen, das nur Parafluorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 182° ergab, die nach dem Verfahren von Hans Meyer und Hub[1] durch Überführen in den bei 4 bis 5° schmelzenden Methylester identifiziert wurde.

Nicht nur gegen Wasserstoff, sondern auch gegen Brom ist das Difluorstilben recht resistent. Läßt man aber die Lösung des Stilbens in Eisessig mehrere Wochen lang mit Brom-Eisessig stehen, so krystallisieren schöne, kompakte Nadeln aus, die in Alkohol sehr schwer löslich sind. Aus Eisessig und aus viel Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz konstant bei 141 bis 142°.

Sie enthält viel Brom, wie qualitativ festgestellt wurde, und ist als das *pp*-Difluor-1.2-dibromdibenzyl




anzusehen. Die Mikrobrombestimmung nach dem Pregl'schen Verfahren auszuführen gelang nicht, da infolge von Fluorabspaltung Fluorsilicium, respektive Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht, was zur Verunreinigung des Bromsilbers mit Kieselsäure und Kieselfluorsilber führt, die sich nicht vollständig entfernen ließen. Die Resultate wurden deshalb immer zu hoch gefunden.[2]

Sowohl der Schmelzpunkt des Difluordibromdibenzols als auch der des Difluorstilbens ist bemerkenswert niedrig, da ja 1.2-Dibromdibenzyl bei 257° und Stilben bei 124° schmilzt. Wir finden aber auch sonst die Erscheinung, daß der Eintritt von Fluor in das Molekül den Schmelzpunkt und den Siedepunkt[3] erniedrigen kann.

---

[1] Monatsh., *31*, 935 (1910).

[2] Herr Dr. Eckert ist damit beschäftigt, eine Mikrofluoranalyse und eine Methode zur Halogenbestimmung in fluorhaltigen Substanzen auszuarbeiten.

[3] Hans Meyer und Hub, Monatsh., *31*, 935 (1910).

### Metafluortoluol.

Die nach dem Abtrennen des Vorlaufes erhaltene, bis gegen 320° siedende Flüssigkeit wurde beim Abkühlen bis auf —80° nur glasig. Dagegen gelang die Abscheidung reichlicher Mengen von Krystallen, als das Reaktionsprodukt in Pentan aufgenommen und unter oftmaligem kräftigen Reiben in dem Weinhold'schen Gefäß längere Zeit im Kohlendioxyd-Ätherkältegemisch belassen wurde.

Die Krystalle wurden auf gekühlte Tonplatten gebracht. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wurden prächtige, glänzende Krystalle (breite Lamellen) erhalten, deren Schmelzpunkt 38° sich beim wiederholten Umkrystallisieren nicht mehr änderte.

Die Analyse ergab das Vorliegen von *m*-Difluordibenzyl.

3·727 *mg* lieferten 10·545 *mg* $CO_2$ und 1·81 *mg* Wasser.

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{12}F_2$ | Berechnet für $C_{14}H_{10}F_2$ |
|---|---|---|---|
| C ..... | 77·2 % | 77·0 % | 77·7 % |
| H ..... | 5·4 | 5·5 | 4·7 |

Während also beim Parafluortoluol als Hauptprodukt das entsprechende Stilben erhalten wurde, liefert das Metafluortoluol im wesentlichen das Äthanderivat: die lockernde Wirkung, die das Fluor aus der Parastellung ausübt, ist aus der Metastellung nicht bemerkbar.

### Parajodtoluol.

Aus dem Vorlauf wurde nach dem Behandeln mit Bisulfit, Trocknen und nochmaligem Fraktionieren etwas Toluol abgeschieden und durch Überführen in Dinitrotoluol identifiziert.

Die Verarbeitung des eigentlichen Reaktionsproduktes wurde hier in etwas abweichender Weise vorgenommen.

Zunächst wurde mit Bisulfitlösung am Rückflußkühler gekocht, die nach dem Erkalten noch dunkle, erstarrte Masse gepulvert und wiederholt mit Toluol ausgekocht. Bis auf wenig

einer amorphen, dunklen Substanz ging alles in Lösung. Die Toluollösung wurde siedend filtriert, mit Tierkohle gekocht und nach nochmaligem Filtrieren konzentriert. Nach dem Erkalten wurde eine reichliche Ausscheidung gelblicher Krystalle abgesaugt.

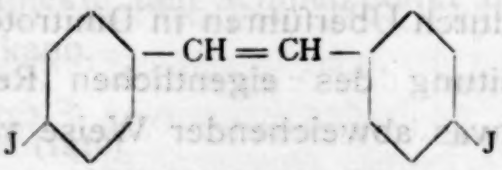
Die Mutterlauge wurde destilliert. Nach dem Abtrennen des Jodtoluols und Toluols wurde ein zwischen 270 bis 330° übergehendes Öl erhalten, aus dessen ersten Anteilen Dibenzyl in reiner und Stilben in nahezu reiner Form herauspräpariert werden konnten. Der höhersiedende Anteil wurde mit Permanganat oxydiert, aber außer ein wenig (nicht ganz reiner) Benzoesäure wurde nichts erhalten. Die Hauptmenge der Substanz war vollkommen zerstört.

Die Krystalle aus der Toluollösung wurden nun aus einem Gemisch von Alkohol (in dem allein die Substanz auch in der Hitze nur sehr schwer löslich ist) und Toluol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Es wurden so hübsche, farblose Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 257 bis 259° lag. Die Substanz sublimiert sehr schön. Der Schmelzpunkt wird durch das Sublimieren nicht verändert.

I. Mikroelementaranalyse.[1]
II. 6·737 *mg* gaben 7·285 *mg* Jodsilber.

| | Gefunden | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | $C_{14}H_{12}J_2$ | $C_{14}H_{10}J_2$ |
| C ..... | 38·8 % | — | 38·6 % | 38·9 % |
| H ..... | 2·7 | — | 3·0 | 2·3 |
| J ..... | — | 58·5 % | 58·4 | 58·7 |

Die analytischen Daten zeigen, daß ein Stilben vorliegt. Die Substanz ist, dem hohen Schmelzpunkt entsprechend, als Paradijodstilben




anzusehen.

[1] Siehe Anm. 1 auf Seite 153.

## Benzylchlorid.

Benzylchlorid ist schon von Löb[1] der Überhitzungsreaktion unterworfen worden. Er fand ausschließlich Stilben, vermutet aber, daß bei höherer Temperatur auch Phenanthren entstehen würde. Wir beobachteten — auch bei hoher Temperatur und andauerndem Erhitzen — neben Stilben und dessen flüssigen oder harzigen Polymerisationsprodukten nur ein wenig Toluol und eine Spur Dibenzyl, aber durchaus kein Phenanthren, entsprechend unsern früher[2] geäußerten Anschauungen.

---

[1] Z. Elektr. *9*, 906 (1903).

[2] Monatsh. *37*, 696 (1916).

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

# Monatshefte für Chemie

GENERAL LIBRARY
UNIV. OF MICH.

und

## verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

38. Band, 4. bis 6. Heft

(Mit 1 Textfigur)

(Ausgegeben am 20. August 1917)

Wien, 1917

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

# Inhalt


Seite

**Skrabal A.,** Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 3. Die Verseifung des Oxalsäuremethylesters in Jodid-Jodatlösung . . . . . 159

— und **Sperk A.,** Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Ameisensäureester . . . . . 191

**Andreasch R.,** Über eine neue Synthese der sogenannten Senfölessigsäure und des Phenylsenfölglykolids . . . . . 203

**Mrazek D.,** Über das Verhalten der Alkalisalze der Polyoxybenzoesäuren bei höherer Temperatur . . . . . 211

**Emich F.,** Über Siedepunktsbestimmung im Kapillarröhrchen. (Mit 1 Textfigur) . . . . . 219

**Eckert A.** und **Loria S.,** Über zwei neue Basen aus dem Steinkohlenteer . . . . . 225

**Kirpal A.** und **Reimann K.,** Über die Veresterung der $\alpha, \gamma$-Lutidintricarbonsäure . . . . . 249


---

## Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

**Wenzel F.,** Die Valenzen des Stickstoffes. (Mit 3 Textfiguren).

**Bamberger M.** und **Klimburg H. v.,** Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (IX. Abhandlung).

**Kremann R.** und **Breymesser H.,** Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. VIII. Mitteilung. Über die bei gewöhnlicher Temperatur unter höheren Wasserstoffdrucken erhaltenen kathodischen Abscheidungen von Eisen und Eisen—Nickellegierungen. (Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren).

**Rothmund V.** und **Burgstaller A.,** Die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd. (Mit 1 Textfigur).

**Skrabal A.,** Zur Kinetik der alkalischen Verseifung der Kohlensäureester.

**Kremann R.** und **Petritschek B.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. X. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte von *p*-Toluidin, beziehungsweise Harnstoff und Nitroderivaten des Benzols. (Mit 4 Textfiguren.)

**Kremann R.** und **Petritschek B.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XI. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Phenol, beziehungsweise den drei isomeren Nitrophenolen einerseits, den drei isomeren Phenylendiaminen andrerseits. (Mit 12 Textfiguren.)

**Kremann R.** und **Wenzing M.,** Das ternäre System Phenol—Acetamid—Äthylalkohol und das binäre System Phenol—Benzamid, mit einem Beitrag zur Theorie des »Umkrystallisierens«. (Mit 7 Textfiguren.).

# Zur Kenntnis der Folgereaktionen

## Nr. 3

# Die Verseifung des Oxalsäuremethylesters in Jodid-Jodatlösung

Von

**Anton Skrabal**

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1917)

### Über Puffergemische.

Bei Messung von chemischen Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten ist es häufig erforderlich, wirksame Stoffe in kleiner, aber wohldefinierter und reproduzierbarer Konzentration anzuwenden. Alsdann bedient man sich der sogenannten Puffer oder Regulatoren und nicht zuletzt ihrer konsequenten Benutzung verdankt die reine und angewandte chemische Statik und Kinetik namhafte Erfolge.

Unter den Puffergemischen sind es diejenigen für das Wasserstoffion, welche wohl am häufigsten Anwendung finden, was damit zusammenhängt, daß bei den wichtigen Vorgängen in wässeriger Lösung Wasserstoffion immer zugegen ist und die Reaktionen, welche entweder dem Gleichgewichte oder der Geschwindigkeit nach oder in beidem Sinne durch den Säuerungsgrad der Lösung beeinflußt werden, die Regel bilden. Dies gilt auch für die Reaktionen im lebenden Organismus und das erklärt das Interesse der Biologen an dem Gegenstande und die wesentliche Förderung, die die Angelegenheit durch Biochemiker erfahren hat.

Damit Pufferwirkung zustande kommt, ist ein entsprechender Vorrat an einem Stoff erforderlich, welcher ein nach dem zu messenden Vorgang verschwindendes Agens nachbildet, beziehungsweise ein entstehendes Agens aufnimmt. Dieser Vorrat bildet gewissermaßen das Reservoir, aus dem geschöpft, beziehungsweise in das gepumpt wird. Je größer dieses Reservoir ist, um so vollkommener ist die Pufferwirkung.

Es sind zwei Arten von chemischen Puffern denkbar. Entweder die regulierende Reaktion verläuft mit großer Geschwindigkeit bis zu ihrem Gleichgewichte, das sich in demselben Maße immer von neuem einstellt, als es der regulierte Vorgang zu stören versucht — dann kann man von einem »statischen Puffer« sprechen — oder aber die regulierende Reaktion verläuft mit einer Geschwindigkeit von derselben Größenordnung wie der zu regelnde Vorgang — und dann liegt ein »kinetischer Puffer« vor.

Im Falle des statischen Puffers ist die regulierte Konzentration durch ein Gleichgewicht definiert und läßt sich also aus Gleichgewichtskonstanten und aus Konzentrationen berechnen. Im Falle des kinetischen Puffers ist die gepufferte Konzentration durch Reaktionsgeschwindigkeiten definiert und daher aus Geschwindigkeitskoeffizienten, den Anfangskonzentrationen und der Zeit, beziehungsweise aus Geschwindigkeitskoeffizienten, den Anfangskonzentrationen und dem Umsatz berechenbar.

Ist das Puffergleichgewicht im Falle eines statischen Puffers dynamischer Natur, so erweist sich letzterer als der Grenzfall eines kinetischen Puffers. Der kinetische Puffer ist also allgemeinerer Art und wird — je nach dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der regulierenden Reaktion einerseits und der regulierten Reaktion andrerseits — auf der einen Seite durch den statischen Puffer, auf der anderen durch den schlecht gepufferten und schließlich durch den unregulierten Vorgang begrenzt.

In ihrer allgemeinsten Fassung führt die Wirkung aller Puffergemische auf Folgereaktionen und somit auf ein System simultaner Differentialgleichungen zurück.

Mitunter verlangt man von einem Puffergemisch nicht nur die gute Definition, sondern auch die Konstanthaltung der Konzentration des wirksamen Stoffes. Wenn es sich hierbei um die Messung eines Gleichgewichtes handelt oder um die einer Reaktionsgeschwindigkeit, bei welcher der regulierte Stoff nicht in der Bruttogleichung vorkommt, also katalytisch wirksam ist, so läßt sich die konstante, von der Zeit unabhängige Konzentration nur mit Hilfe eines statischen Puffers erzielen. Handelt es sich um die Geschwindigkeitsmessung einer Reaktion, während deren Verlauf der Stoff, dessen Konzentration durch den Puffer geregelt ist, entsteht oder verschwindet, so läßt sich die Konstanthaltung nur durch einen kinetischen Puffer, und zwar auch nur unter bestimmten, später noch zu erwähnenden Bedingungen erwirken. In allen anderen Fällen kann die Konstanthaltung nur annähernd erzielt und der Grad der Annäherung durch Variation der Menge der Pufferbestandteile gegenüber der der Reaktionspartner innerhalb gewisser Grenzen vervollkommnet werden.

Mißt man durch Puffer regulierte Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen, so lassen sich die Temperaturkoeffizienten von Gleichgewichtskonstanten untereinander, von Geschwindigkeitskonstanten untereinander und die Temperaturkoeffizienten von Gleichgewichten mit denen von Geschwindigkeiten in notwendige, formelmäßige Beziehungen bringen.[1] Auf diese Beziehungen wird des näheren in folgenden Mitteilungen zurückgekommen werden.

In der chemischen Kinetik werden die Puffergemische mit bestem Erfolge auch angewandt, um Reaktionen, die ohne diese Regulatoren unmeßbar rasch verlaufen, meßbar zu machen. Eine solche Reaktion ist die alkalische Verseifung des Oxalsäureesters, deren Messung unter Anwendung von stärkeren Alkalien als Verseifungsmittel öfters, aber vergeblich versucht worden ist. Durch Anwendung von statischen Puffern, die die Alkalinität auf die der ungefähr »neutralen

---

[1] Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *35* (1914), 1157, und *37* (1916), 495.

Reaktion« herabdrücken, kann dieser unmeßbar rasche Verseifungsvorgang ohne Schwierigkeiten gemessen werden.[1] Er soll nunmehr mit Hilfe eines »kinetischen Puffers« untersucht werden.

Als eines solchen bediente ich mich des Jodid-Jodatgemisches. Nach F. Mohr[2] lassen sich Säuren dadurch quantitativ bestimmen, daß das mit Kaliumjodid und Kaliumjodat in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat titriert wird, eine Methode, auf die namentlich J. Kjeldahl[3] die allgemeine Aufmerksamkeit gelenkt hat. Sie findet vornehmlich für starke Säuren Anwendung, bei deren Neutralisation durch Jodid-Jodat neutral reagierende Salze entstehen. Nach späteren Untersuchungen[4] fand sie auch für schwächere Säuren Anwendung, nur erfordert alsdann der quantitative Ablauf der Jodausscheidung meßbare Zeit. Da bei der Neutralisation schwächerer Säuren alkalisch reagierende Salze entstehen, so ist damit gesagt, daß das Jodid-Jodatgemisch die Reaktion saurer Lösungen je nach der verfügbaren Zeit bis zur neutralen und schwach alkalischen Reaktion herabzudrücken vermag.

In solchen Lösungen unterliegt aber der Oxalsäuremethylester der meßbaren alkalischen Verseifung nach beiden Stufen. Da die Geschwindigkeiten der letzteren von ganz verschiedener Größenordnung sind, kann die Berechnung derselben nach dem für einstufige Reaktionen gültigen Schema erfolgen. Auch diesesmal wurde zweckmäßig zur Bestimmung der Verseifung nach der ersten Stufe der Neutralester, zu der nach der zweiten Stufe das Kaliumsalz der Estersäure verwendet.

Die an der Hand der Messungen zunächst zu beantwortende Frage war die, ob das Jodid-Jodatgemisch als statischer oder als kinetischer Puffer fungiert.

---

[1] A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. *38* (1917), 29.

[2] Titriermethode, 4. Aufl. (Braunschweig 1874), p. 347.

[3] Zeitschr. f. analyt. Chem., *22* (1883), 378.

[4] Vgl. H. Beckurts und O. Lüning, Die Methoden der Maßanalyse, Braunschweig 1913, p. 275.

**Die Verseifung des Neutralesters nach der ersten Stufe.**

Bringt man Methyloxalat in wässeriger Lösung mit Kaliumjodid und Kaliumjodat zusammen, so tritt sofort Jodausscheidung ein, welche nach einigen Stunden beendet erscheint. Die in dieser Lösung stattfindende, von Jodausscheidung begleitete Verseifung ist demnach sehr bequem meßbar.

Weil die durch die Verseifung des Neutralesters sich bildende Estersäure allem Anscheine nach eine ziemlich starke Säure[1] ist, wird man den Reaktionsverlauf sachgemäß durch die Bruttogleichung

$$(CH_3)_2C_2O_4 + \frac{4}{3}J' + \frac{1}{6}JO_3' + \frac{1}{2}H_2O = \\ = \frac{1}{2}J_3' + CH_3 . C_2O_4' + CH_3OH \qquad (1)$$

zum Ausdruck bringen können.

In Anbetracht der erheblichen Geschwindigkeit dieser Reaktion wird man nach den seinerzeit gemachten Darlegungen[2] die zu analysierende Probe des Reaktionsgemisches vornächst »fixieren«, was zweckmäßig durch Zugabe eines die Azidität des Reaktionsgemisches festlegenden statischen Puffers geschieht.

Die Wahl des Puffers wird sich nach dem zu analysierenden Stoff zu richten haben.

Würde z. B. der Neutralester analysiert werden, so würde man durch einen Puffer $[H^{\cdot}] = 10^{-3}$, welche Azidität dem Minimum der Verseifungsgeschwindigkeit entspricht, die Verseifung des Esters zum Stillstand bringen und den vorhandenen Ester durch Analyse ermitteln. Die Jodausscheidung würde in dieser derart fixierten Lösung mit erhöhter Geschwindigkeit weiterschreiten, was jedoch belanglos sein würde.

Das von mir angewandte, naheliegende Analysenverfahren bestand in der Titration des nach Gleichung (1)

---

[1] Die Messung der Affinität der Estersäure nach der Gaskettenmethode ist an unserem Institut im Gange.

[2] A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *35* (1914), 1157, insbesondere 1190 ff.

gebildeten Jods mit Hilfe einer 0·1 n.-Thiosulfatlösung. Ein geeigneter, die Jodausscheidung hemmender Puffer hat die Azidität $[H^{\cdot}] = 10^{-7}$. Wesentlich stärker alkalisch darf man nicht machen, weil alsdann die Reaktion unter Zerfall des vorhandenen, zu analysierenden Jods unter Bildung von Jodid und Jodat rückläufig werden würde. Ob in der derart fixierten Lösung auch die Esterverseifung gebremst wird oder ob dieselbe auf Kosten des einen Bestandteils des zugesetzten Puffergemisches mit erhöhter Geschwindigkeit weiterschreitet, was von dem Verhältnis der Azidität des Reaktionsgemisches gegenüber der der fixierten Lösung abhängt, ist für das Ergebnis dieser Analysenmethode belanglos.

Die Fixierung wurde mit Hilfe eines Phosphatpuffers vorgenommen und dessen Mengen wurden derart bemessen, daß auf ein Mol des im Reaktionsgemisch ursprünglich vorhandenen Neutralesters 4 Mole $Na_2HPO_4$ und 2 Mole $NaH_2PO_4$ kamen. Die fixierten und mit Thiosulfat austitrierten Proben zeigten langsame Nachbläuung, die nach einstündigem Zuwarten wenige Zehntelkubikzentimeter Thiosulfat betrug. Diese Nachbläuung ist einerseits derart langsam, daß sie kein Zuviel an Thiosulfatverbrauch bedingt, andrerseits ist sie eine Gewähr, daß in den fixierten Lösungen nicht die inverse Reaktion Jod → Jodat vor sich geht, deren Verlauf ein Zuwenig an Thiosulfatverbrauch mit sich führen würde.

Die Zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsgemisches ist in Grammformelgewichten pro Liter angegeben. Jodid und Jodat wurden zur Vereinfachung der späteren Berechnungen in äquivalenten Mengen zur Anwendung gebracht. Die Temperatur aller Versuche ist 25°. Unter $T$ findet sich der laufende Titer des Reaktionsgemisches, angegeben in Kubikzentimetern 0·1 n. Thiosulfat pro 100 $cm^3$ des letzteren. Aus dem Titer und der zur Mischzeit herrschenden Esterkonzentration $a$ berechnet sich sehr einfach die in Molen pro Liter angegebene Konzentration $a-x$ des Neutralesters. Die Zeit $t$, gerechnet von der ersten Probeentnahme, ist in Minuten angegeben. Dann findet sich die nach

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} \qquad (2)$$

berechnete Konstante angeführt. Für konstante Azidität muß sie konstant sein. Ein Anstieg derselben bedeutet, daß die Lösung mit der Zeit alkalischer, ein Gefälle, daß sie saurer wird.

### 1. Versuch.

$$0{\cdot}05\,(CH_3)_2C_2O_4 + 0{\cdot}2\,(KJ)_{\frac{8}{6}} + 0{\cdot}2\,(KJO_3)_{\frac{1}{6}}$$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $10^3\,k'$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 1·33 | 0·04867 | — |
| 10 | 5·16 | 0·04484 | 3·55 |
| 26 | 10·85 | 0·03915 | 3·69 |
| 45 | 16·92 | 0·03308 | 3·85 |
| 70 | 23·72 | 0·02628 | 4·00 |
| 95 | 29·27 | 0·02073 | 4·12 |
| 125 | 34·74 | 0·01526 | 4·44 |
| 175 | 41·29 | 0·00871 | 4·87 |
| 235 | 46·09 | 0·00391 | 5·80 |

### 2. Versuch.

$$0{\cdot}05\,(CH_3)_2C_2O_4 + 0{\cdot}1\,(KJ)_{\frac{4}{3}} + 0{\cdot}1\,(KJO_3)_{\frac{1}{6}}$$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $10^3\,k'$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 1·65 | 0·04835 | — |
| 8 | 3·57 | 0·04643 | 2·19 |
| 23 | 7·02 | 0·04298 | 2·23 |
| 53 | 13·17 | 0·03683 | 2·24 |
| 113 | 22·91 | 0·02709 | 2·22 |
| 243 | 36·14[1] | 0·01386 | 2·24 |

Dieser Versuch konnte zufolge Versagens der Gasheizung nicht so weit zu Ende geführt werden wie der vorhergehende. Er wurde mit folgendem Ergebnis wiederholt.

---

[1] Nach drei Tagen betrug der Titer gerade 50·00 $cm^3$ Thiosulfat, nach zehn Tagen aber nur mehr 44·90 $cm^3$. Daraus geht hervor, daß die Verseifung nach der zweiten Stufe unter den obwaltenden Verhältnissen derart langsam vor sich geht, daß der durch sie bedingte Zuwachs an Jod weniger ausmacht als der bei so langer Beobachtungszeit unvermeidliche Verlust an Jod durch Verdampfung.

## 2*. Versuch.

$$0{\cdot}05\,(CH_3)_2C_2O_4 + 0{\cdot}1\,(KJ)_{\frac{4}{3}} + 0{\cdot}1\,(KJO_3)_{\frac{1}{6}}$$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $10^3\,k'$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 1·37 | 0·04863 | — |
| 10 | 3·78 | 0·04622 | 2·21 |
| 25 | 7·19 | 0·04281 | 2·22 |
| 45 | 11·36 | 0·03864 | 2·22 |
| 75 | 16·86 | 0·03314 | 2·23 |
| 335 | 41·69 | 0·00831 | 2·31 |
| 495 | 46·67 | 0·00333 | 2·48 |

Die Identität dieser Konstanten mit denen des vorhergehenden Versuches beweist die gute Reproduzierbarkeit des Reaktionsverlaufes.

## 3. Versuch.

$$0{\cdot}05\,(CH_3)_2C_2O_4 + 0{\cdot}05\,(KJ)_{\frac{4}{3}} + 0{\cdot}05\,(KJO_3)_{\frac{1}{6}}$$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $10^3\,k'$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 1·37 | 0·04863 | — |
| 17 | 3·85 | 0·04615 | 1·34 |
| 42 | 7·27 | 0·04273 | 1·34 |
| 102 | 14·20 | 0·03580 | 1·28 |
| 282 | 27·55 | 0·02245 | 1·13 |
| 402 | 32·92 | 0·01708 | (0·99) |
| 572 | 37·63 | 0·01237 | (0·82) |

Bei diesem Versuche trat infolge der kleineren Jodidkonzentration gegen Ende der Reaktion Ausscheidung von festem Jod und Sublimation des letzteren gegen die kalten, aus dem Thermostaten herausragenden Gefäßwände ein. Die letzten, eingeklammerten Werte des Koeffizienten $k'$ sind daher unsicher.

Die Versuche zeigen, wie von vornherein zu erwarten war, daß die Geschwindigkeit der Esterverseifung mit zunehmender Jodid-Jodatkonzentration wächst. Die Koeffizienten $k'$ sind ziemlich konstant, was für annähernde Konstanz der Wasserstoffion-, beziehungsweise Hydroxylionkonzentration

spricht. Mit zunehmender Jodid-Jodatmenge zeigen sie jedoch einen deutlichen Anstieg, mit abnehmender ein merkliches Gefälle.

Mit Jodid-Jodat ist die Verseifung des Oxalesters sehr viel leichter, bequemer und genauer zu messen als mit Hilfe der in der vorhergehenden Arbeit (loc. cit.) benutzten statischen Puffer, so daß mir die Verwendung dieses kinetischen Puffers für ähnliche Zwecke[1] und allgemein für die Untersuchung von Zeitreaktionen, die im Neutralitätsgebiete meßbar sind, sehr aussichtsvoll erscheint.

**Ist das Jodid-Jodatgemisch ein statischer Puffer?**

Diese Frage kann nach dem bisherigen Ergebnis mit Berechtigung von vornherein verneint werden. Müßte doch in diesem Falle die Azidität der Lösung mit dem verschwindenden Jodid und Jodat und dem zunehmenden Jod rasch abfallen, was mit der besonders in Versuch 2 sehr guten Konstanz von $k'$ nicht im Einklang steht. Es ist aber wünschenswert, ein Urteil, wie weit das Jodid-Jodatgemisch von einem statischen Puffer entfernt ist, zu gewinnen und zu diesem Zwecke soll die Annahme gemacht und an einem Beispiel überprüft werden.

Bezeichnet $E$ den Ester, die eingeklammerten Formeln Konzentrationen und $\vartheta$ die Zeit, so gilt für die Esterverseifung

$$\frac{-d[E]}{d\vartheta} = k_a w \frac{[E]}{[H^{\cdot}]}, \qquad (3)$$

wo $k_a$ die Konstante der alkalischen Verseifung und $w$ das Ionenprodukt des Wassers bedeutet.

Ist das Jodid-Jodatgemisch ein statischer Puffer, so herrscht stets Gleichgewicht in bezug auf die Jod-Jodid-Jodatreaktion, so daß

$$\frac{[JO_3'][J']^8[H^{\cdot}]^6}{[J_3']^3} = K_0 \qquad (4)$$

dauernd konstant ist.

---

[1] Über die mit Hilfe von Jodid-Jodat durchgeführte, mit Alkalilauge sehr rasch verlaufende alkalische Verseifung des Ameisensäureesters soll demnächst berichtet werden.

Bezeichnen $A$, $B$, $C$, $D$ die Mischzeitkonzentrationen von Ester, Jodid, Jodat und Jod, $z$ die zur Zeit $\vartheta$ umgesetzte Menge und führt man den Wert von [H·] aus (4) in (3) ein, so lautet diese Gleichung

$$\frac{dz}{d\vartheta} = k \frac{(A-z)(B-z)^{\frac{4}{3}}(C-z)^{\frac{1}{6}}}{(D+z)^{\frac{1}{2}}}, \tag{5}$$

worin

$$k = \frac{k_a w}{\sqrt[6]{K_0}} \tag{6}$$

bedeutet.

Für unseren Fall der Äquivalenz von Jodid und Jodat wird $B = C$ und es vereinfacht sich die Formel (5) wie folgt:

$$k\,d\vartheta = \frac{dz}{(A-z)(C-z)^{\frac{3}{2}}(D+z)^{-\frac{1}{2}}}. \tag{7}$$

Die Integration solcher Zeitgleichungen mit negativen und gebrochenen Exponenten läßt sich für den Fall, daß eine Konzentration entsprechend klein gegenüber den anderen ist, nach dem auf Reihenentwicklung fußenden Verfahren von W. Lash Miller und T. R. Rosebrugh[1] in ihrem numerischen Teile sehr rasch durchführen. Da diese Arbeit an einer wenig zugänglichen Stelle veröffentlicht ist, soll das von den Verfassern allgemein[2] durchgeführte Verfahren an der Hand unseres Sonderfalles kurz dargelegt werden.

Wir setzen von den Gliedern mit negativem $z$ das mit dem kleinsten Anfangswerte, hier die Esterkonzentration,

$$A-z = Ay, \tag{8}$$

---

[1] Trans. Roy. Soc. Canada, Vol. IX, Sect. 3 (1904), 73.

[2] Bei Miller und Rosebrugh fehlen die Glieder $(L+z)$, $(M+z)\ldots$ Es macht aber ihre Einführung und damit die weitergehende Verallgemeinerung der von den Verfassern entwickelten Formeln keine Schwierigkeiten. Die neuere Entwicklung der Kinetik hat gezeigt, daß die Glieder mit positivem $z$ sehr häufig sind.

wodurch (7) übergeht in

$$k\,d\vartheta = \frac{-dy}{y(C-z)^{\frac{3}{2}}(D+z)^{-\frac{1}{2}}}. \tag{9}$$

Ferner setzen wir

$$C-z = A\frac{1+cy}{c}, \quad D+z = A\frac{1-dy}{d}, \tag{10}$$

wo

$$c = \frac{A}{C-A}, \quad d = \frac{A}{D+A} \tag{11}$$

bedeutet und führen diese Werte in (9) ein. Alsdann wird

$$K\,d\vartheta = \frac{-dy}{y(1+cy)^{\frac{3}{2}}(1-dy)^{-\frac{1}{2}}}, \tag{12}$$

wenn

$$K = k(C-A)^{\frac{3}{2}}(D+A)^{-\frac{1}{2}}. \tag{13}$$

Dann entwickeln wir:

$$\ln(1+cy)^{\frac{3}{2}} = \frac{3}{2}\left(cy - \frac{1}{2}c^2y^2 + \frac{1}{3}c^3y^3 - \frac{1}{4}c^4y^4 + \ldots\right)$$

$$\ln(1-dy)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\left(dy + \frac{1}{2}d^2y^2 + \frac{1}{3}d^3y^3 + \frac{1}{4}d^4y^4 + \ldots\right)$$

und bekommen durch Addition:

$$\ln\left[(1+cy)^{\frac{3}{2}}(1-dy)^{-\frac{1}{2}}\right] = qy - ry^2 + sy^3 - ty^4 + \ldots, \tag{14}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} q &= \frac{3}{2}c + \frac{1}{2}d \\ r &= \frac{3}{4}c^2 - \frac{1}{4}d^2 \\ s &= \frac{1}{2}c^3 + \frac{1}{6}d^3 \\ t &= \frac{3}{8}c^4 - \frac{1}{8}d^4 \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Einsetzung von (14) in (12) ergibt

$$K d\vartheta = \frac{-dy}{y} e^{-qy} e^{ry^2 - sy^3 + ty^4 - \cdots}. \quad (16)$$

Die Reihen

$$e^{ry^2} = 1 + ry^2 + \frac{1}{2} r^2 y^4 + \ldots$$

$$e^{-sy^3} = 1 - sy^3 + \frac{1}{2} s^2 y^6 + \ldots$$

$$e^{ty^4} = 1 + ty^4 + \frac{1}{2} t^2 y^8 + \ldots$$

liefern durch Ausmultiplizieren und Abbrechen mit dem Gliede $y^4$:

$$e^{ry^2 - sy^3 + ty^4 - \cdots} = 1 + ry^2 + \frac{1}{2} r^2 y^4 - sy^3 + ty^4. \quad (17)$$

Führen wir (17) in (16) ein und setzen wir noch

$$qy = x, \quad (18)$$

so erhalten wir

$$K d\vartheta = \frac{-dx}{x} e^{-x} \left(1 + \frac{r}{q^2} x^2 + \frac{r^2}{2q^4} x^4 - \frac{s}{q^3} x^3 + \frac{t}{q^4} x^4\right)$$

oder, indem wir setzen

$$\frac{r}{q^2} = \alpha; \quad \frac{s}{q^3} = \beta; \quad \frac{t + \frac{1}{2} r^2}{q^4} = \gamma, \quad (19)$$

schließlich die Gleichung:

$$K d\vartheta = -\left(\frac{e^{-x}}{x} + \alpha e^{-x} x - \beta e^{-x} x^2 + \gamma e^{-x} x^3\right) dx. \quad (20)$$

Zur raschen Berechnung dieser und ähnlicher Ausdrücke haben Miller und Rosebrugh die numerischen Werte der Integrale

$$\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx; \quad \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx; \quad \int_x^\infty e^{-x} dx; \quad \int_x^\infty x e^{-x} dx;$$

$$\int_x^\infty x^2 e^{-x} dx$$

in Tabellenform zusammengestellt. Im Nichtbesitze dieser Tabellen gelangt man immer noch rasch zum Ziele, wenn man das $e^{-x}$ der Gleichung (20) entwickelt.

Tut man dies, bricht die Reihen mit $x^4$ ab und integriert man, so erhält man aus (20) die Gleichung

$$K\vartheta = \text{Konst.} - [\ln x - x + Q x^2 - R x^3 + S x^4 - T x^5] = \\ = \text{Konst.} - \Sigma \qquad (21)$$

mit einer für unsere Zwecke genügenden Konvergenz der Reihe des Klammerausdruckes, in welchem bedeuten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{4} + \frac{\alpha}{2} &= Q \\ \frac{1}{18} + \frac{\alpha}{3} + \frac{\beta}{3} &= R \\ \frac{1}{96} + \frac{\alpha}{8} + \frac{\beta}{4} + \frac{\gamma}{4} &= S \\ \frac{1}{600} + \frac{\alpha}{30} + \frac{\beta}{10} + \frac{\gamma}{5} &= T \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

Nach dieser Formel (21) ist das $K$ aus Versuch 1 als Beispiel ermittelt. Die Konstanten haben hier folgende sich rasch berechnende Werte:

$$A = 0{\cdot}05; \quad C = 0{\cdot}2; \quad D = 0;$$

$$c = \frac{1}{3}; \quad d = 1; \qquad (11)$$

$$K = 0{\cdot}15^{\frac{3}{2}}\, 0{\cdot}05^{-\frac{1}{2}}\, k = 0{\cdot}2598\, k \qquad (13)$$

$$q = 1; \quad r = -\frac{1}{6}; \quad s = \frac{10}{54}; \quad t = -\frac{13}{108}; \qquad (15)$$

$$\alpha = -\frac{1}{6}; \quad \beta = \frac{10}{54}; \quad \gamma = -\frac{23}{216} \qquad (19)$$

$$Q = \frac{1}{6}; \quad R = \frac{5}{81}; \quad S = \frac{1}{108}; \quad T = -\frac{1}{150}. \qquad (22)$$

Schließlich ist, weil $q = 1$:

$$y = x. \tag{18}$$

| $\vartheta$ | $z$ | $-\ln x$ | $x$ | $Qx^2$ | $Rx^3$ | $Sx^4$ | $-Tx^5$ | $-\Sigma$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·00133 | 0·0271 | 0·9732 | 0·1578 | 0·0569 | 0·0083 | 0·0058 | 0·8853 | — |
| 10 | 0·00516 | 0·1079 | 0·8968 | 0·1340 | 0·0445 | 0·0060 | 0·0039 | 0·9053 | 0·002 |
| 26 | 0·01085 | 0·2447 | 0·7829 | 0·1022 | 0·0296 | 0·0035 | 0·0020 | 0·9495 | 0·003 |
| 45 | 0·01692 | 0·4133 | 0·6615 | 0·0729 | 0·0179 | 0·0018 | 0·0008 | 1·0172 | 0·004 |
| 70 | 0·02372 | 0·6432 | 0·5255 | 0·0460 | 0·0090 | 0·0007 | 0·0003 | 1·1307 | 0·0045 |
| 95 | 0·02927 | 0·8805 | 0·4146 | 0·0286 | 0·0040 | 0·0003 | | 1·2706 | 0·0056 |
| 125 | 0·03474 | 1·1870 | 0·3052 | 0·0155 | 0·0017 | 0·0001 | | 1·4783 | 0·0069 |
| 175 | 0·04129 | 1·7476 | 0·1742 | 0·0051 | 0·0003 | | | 1·9170 | 0·0088 |
| 235 | 0·04609 | 2·5485 | 0·0782 | 0·0010 | 0·0000 | | | 2·6257 | 0·0118 |

Wie ersichtlich, ist die Konvergenz der Reihe (21) für hohe Werte von $z$, also für das Ende der Reaktion, am besten. Bildet man aus zwei Werten von $-\Sigma$ die Differenz, so fällt die Integrationskonstante heraus. Diese Differenzbildung wurde von Intervall zu Intervall vorgenommen. Das im letzten Spalt der Tabelle angeführte $K$, das mit so viel Ziffern angegeben wurde, als sich aus den 6 Gliedern der Reihe (21) ergeben, entspricht somit dem nach der »Schrittformel«[1] berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten.

Das $K$ ist nun keineswegs konstant, wie es der Fall sein müßte, wenn das Jodid-Jodat als statischer Puffer wirken würde, sondern zeigt, indem es bis aufs Fünffache seines Anfangswertes anwächst, einen regelmäßigen Gang.

Die Unhaltbarkeit unserer zur Probe gemachten Annahme läßt sich noch an dem numerischen Werte von $K$ dartun. Nimmt man $K$ im Mittel zu 0·0058 an, so berechnet sich hieraus nach (13) für die Konstante $k$ der Zeitgleichung (7):

$$k = 0{\cdot}022.$$

Dieser Geschwindigkeitskoeffizient sollte nun nach Gleichung (6) in Beziehung stehen mit der Verseifungskonstante $k_a$

[1] Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *35* (1914), 1194.

des Esters, der Wasserkonstante $w = 10^{-14}$ und der Gleichgewichtskonstante $K_0$ des Jod-Jodatgleichgewichtes (4). Letztere wurde nach den verschiedensten Methoden übereinstimmend zu $K_0 = 6 \times 10^{-56}$ gefunden. Dieser Wert gilt für 25° und für Mole pro Liter. Für unsere Zwecke ist er auf Grammäquivalente (Äquale) pro Liter umzurechnen, wodurch wird:

$$K_0 = \left(\frac{3}{4}\right)^8 \times 6 \times \left(\frac{1}{2}\right)^3 \times 6 \times 10^{-56} = 4{\cdot}5 \times 10^{-57}.$$

Setzt man dieses $K_0$ und $k = 0{\cdot}022$ in Gleichung (6) ein, so erhält man

$$k_a = 894,$$

also eine ganz andere Größenordnung als $k_a = 10^6$, welcher Wert in Mitteilung 2 mit Hilfe eines Phosphatpuffers und eines Ammoniak-Ammonsalzpuffers sichergestellt wurde.

Das Jodid-Jodatgemisch ist somit im gegebenen Falle von einem statischen Puffer weit entfernt oder, was dasselbe besagt, die überragende Geschwindigkeit der Einstellung des Puffergleichgewichtes gegenüber der Geschwindigkeit der durch den Puffer regulierten Reaktion (Esterverseifung), die für die statische Wirkung des Puffers Voraussetzung ist, ist unter den Bedingungen unserer Versuche nicht realisiert.

Bei der ungeheuren Langsamkeit, mit welcher sich nach zahlreichen Beobachtungen[1] das Jodat-Jodgleichgewicht unter ähnlichen Bedingungen wie den unseren einstellt, war das vorauszusehen.

## Jodid-Jodat als kinetischer Puffer.

Es soll nunmehr die Annahme, wonach Jodid-Jodat wie ein kinetischer Puffer wirke, gemacht und an der Hand des Experimentes überprüft werden.

Die Konstanten $k_a$ und $w$ haben dieselbe Bedeutung wie vorhin,[2] dann seien $a$, $b$ und $c$ die Anfangskonzentrationen

[1] Literatur bei A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *32* (1911), 815, und Österr. Chem. Zeitung, [2], *16* (1913), 146.

[2] Siehe die Gleichung (3).

von Ester, Jodid und Jodat, $k$ sei die Geschwindigkeitskonstante der Jodausscheidung, deren Zeitgesetz aus den Untersuchungen von S. Dushman[1] bekannt ist, $y$ sei der zur Zeit $t$ nach der ersten Stufe verseifte Neutralester und $x$ sei das zur selben Zeit gebildete, durch Analyse ermittelte Jod, dann gelten unter der Voraussetzung, daß in dem gemessenen Gebiete der Einfluß der Gegenreaktion Jod → Jodat des Jod-Jodatgleichgewichtes nicht merklich ist, die simultanen Differentialgleichungen

$$\frac{dy}{dt} = k_a w \frac{a-y}{y-x} \tag{23}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(y-x)^2(b-x)^2(c-x). \tag{24}$$

Das Nächstliegende wäre es, zu versuchen, diese Differentialgleichungen auf Quadraturen zurückzuführen. Angenommen, daß dies gelänge, so wäre es immer noch fraglich, ob die derart erhaltenen Gleichungen für die numerische Berechnung sich eignen. Es läßt sich dies sogar mit einiger Berechtigung bezweifeln, worauf noch zurückzukommen sein wird. Glücklicherweise führen Überlegungen zu zulässigen Vereinfachungen, auf deren Grundlage die Gleichungen (23) und (24) experimentell leicht überprüft werden können.

Es sei die Bruttogleichung (1) in folgende Teilreaktionen zerlegt:

$$(CH_3)_2C_2O_4 + H_2O \rightarrow CH_3OH + HCH_3C_2O_4 \tag{25}$$

$$HCH_3C_2O_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + CH_3C_2O_4' \tag{26}$$

$$H^{\cdot} + \frac{4}{3}J' + \frac{1}{6}JO_3' \rightarrow \frac{1}{2}J_3' + \frac{1}{2}H_2O. \tag{27}$$

Von diesen verlaufen (25) und (27) ohne Gegenwirkung und bestimmen das Tempo, während (26) zu einem nach allen Erfahrungen mit überragender Geschwindigkeit sich einstellenden Gleichgewichte führt. Die Estersäure ist voraussichtlich weitgehend dissoziiert und demgemäß das Gleichgewicht (26) rechtsseitig und es wird noch weiter nach rechts

[1] Journ. of phys. chem., *8* (1904), 453.

dadurch verschoben, daß das Wasserstoffion infolge Verlaufes der Reaktion (27) aus ihm herausgenommen wird.

Bei auf analytischem Wege bestimmbaren Wasserstoffionkonzentrationen ist die Geschwindigkeit des Vorganges (27) unmeßbar rasch und sie wird erst meßbar, wenn die Azidität in die Nähe des Neutralpunktes gerückt und damit die Konzentration des nach (27) gebildeten Jods relativ groß geworden ist.

Aus alldem geht hervor, daß die Menge $y$ des verseiften Diesters so gut wie gleich ist der Menge des gebildeten Estersäureanions und daß die Wasserstoffionkonzentration, welche mit $z$ bezeichnet sei und durch die Gleichung

$$z = y - x \tag{28}$$

definiert ist, sehr klein sein wird gegenüber der Menge $y$ des verseiften Esters und der Menge $x$ des gebildeten Jods.

Implizite ist das Ergebnis dieser Überlegungen bereits in der Bruttogleichung (1) enthalten, in welcher das Wasserstoffion und die undissoziierte Estersäure als klein gegenüber den anderen Konzentrationen keinen Platz gefunden haben. In der »Bruttogleichung« einer in bezug auf Wasserstoffion gut gepufferten Vorganges darf eben das Wasserstoffion und damit in unserem Falle auch die undissoziierte Estersäure keinen Platz finden.

Schreibt man die Gleichung (28) in der Form $y = x + z$, so besagt sie, daß die Menge des verseiften Esters gleich ist der Menge des ausgeschiedenen Jods plus der Menge des Wasserstoffions und nachdem letztere klein ist gegenüber der ersteren, so gilt mit genügender Annäherung:

$$y = x. \tag{29}$$

Würde dem Reaktionsgemisch von vornherein Estersäure oder Jod zugefügt worden sein, so würden $y$ und $x$ voneinander durch ein konstantes Glied $i$ unterschieden sein.

Differenziert man Gleichung (29) oder ihre allgemeinere Form $y + i = x$ nach der Zeit, so ergibt sich

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dx}{dt}, \tag{30}$$

eine Beziehung, die ebenso wie die Näherungsgleichung (29) implizite in der Bruttogleichung (1) enthalten ist, indem letztere zum Ausdruck bringt, daß der in der Zeit $t$ verschwundene Neutralester gleich ist dem in derselben Zeit ausgeschiedenen Jod.

Die Beziehung (30) ist eine notwendige. Nehmen wir an, sie wäre nicht erfüllt und es wäre z. B. $dy/dt > dx/dt$. Was würde die Folge sein? Der Ester, der, wie schon bemerkt, der alkalischen Verseifung unterliegt, würde alsdann vornächst nach (25) rascher verseifen, als nach (27) Jod gebildet wird. Hierdurch würde aber die Lösung saurer werden, weil mit der Verseifung Säure entsteht. Letztere verzögert ihrerseits die Verseifung und beschleunigt die Jodausscheidung, so daß alsbald die Beziehung (30) wieder hergestellt sein wird. Ähnliche Betrachtungen erweisen die Unmöglichkeit der Relation $dy/dt < dx/dt$.

Die Beziehung (30) muß sich auch notwendig immer wieder von neuem herstellen, falls sie von außen, etwa durch Zugabe von Lauge oder Säure,[1] gestört werden sollte. Sie ist typisch für den durch einen kinetischen Puffer geregelten Zeitvorgang und besagt, daß die regulierte und die regulierende Reaktion zum Schritthalten gezwungen sind.

Man kann die beiden miteinander verknüpften Reaktionen (25) und (27) mit zwei aneinander gekuppelten Lokomotiven vergleichen, welche jede für sich mit verschiedener Geschwindigkeit laufen würden.

Es braucht nicht während der ganzen Reaktionsdauer die eine Reaktion als die für sich raschere und die andere mitreißende zu gelten. Wenn die beiden miteinander verknüpften Vorgänge verschiedener Ordnung sind, so können sie in dieser Hinsicht während des Reaktionsablaufes ihre Rollen auch tauschen.

---

1 Selbstredend darf von der Säure oder der Lauge nicht so viel zugegeben werden, daß der eine (Jodid-Jodat) oder der andere Stoff (Neutralester) verschwindet, bevor die Relation (30) wieder hergestellt ist. Ähnliche Verhältnisse gelten ja auch für einen durch einen statischen Puffer geregelten Vorgang.

Die Gleichung (30) besteht auch für einen durch einen statischen Puffer geregelten Vorgang zu Recht, aber mit dem Unterschiede, daß dem Umsatz nach der regulierenden Reaktion durch das erreichte Gleichgewicht, beziehungsweise — wenn letzteres dynamischer Natur ist — durch die Gegenwirkung eine Grenze gesetzt ist. Ein Umsatz nach der regulierenden Reaktion kann alsdann nur in dem Maße erfolgen, als die regulierte Reaktion einen solchen zuläßt.

Sowie die Bedingung (30) nicht oder nur beiläufig erfüllt ist, verläuft die Reaktion ungepuffert oder schlecht gepuffert.

Auf Grund dieser Überlegungen nehmen die Gleichungen (23) und (24) die Form an

$$\frac{dx}{dt} = k_a w \frac{a-x}{z} \tag{31}$$

$$\frac{dx}{dt} = k z^2 (b-x)^2 (c-x), \tag{32}$$

in welcher sie die Abhängigkeit des Umsatzes $x$ von der Zeit $t$ und der Azidität $z$ aufzeigen.

Dividiert man (23) durch (24), so erhält man:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_a w}{k} \frac{(a-y)}{(y-x)^3 (b-x)^2 (c-x)}$$

$$= \frac{k_a w}{k} \frac{(a-x)}{z^3 (b-x)^2 (c-x)}$$

und durch Einsetzung in:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{dy}{dx} - 1,$$

welche Gleichung aus (28) durch Differentiation entsteht:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{k_a w}{k} \frac{(a-x)}{z^3 (b-x)^2 (c-x)} - 1, \tag{33}$$

eine Beziehung, aus der die Abhängigkeit der Azidität vom Umsatz hervorgeht.

Differenziert man (28) nach der Zeit und setzt für $dy/dt$ und $dx/dt$ die Werte von (23) und (24) unter Berücksichtigung von (28) und (29) ein, so bekommt man endlich

$$\frac{dz}{dt} = k_a w \frac{a-x}{z} - kz^2(b-x)^2(c-x) \qquad (34)$$

als die die Beziehungen zwischen Azidität einerseits, Umsatz und Zeit andrerseits regelnde Differentialgleichung.

Die derart erhaltenen Gleichungen sind voneinander nicht unabhängig, sie sollen aber nichtsdestoweniger für sich geprüft werden, um die gemachten Vereinfachungen auf ihre Stichhältigkeit zu untersuchen.

Die Gleichungen (31) und (32) stellen eine Beziehung zwischen zwei Geschwindigkeitskonstanten $k_a$ und $k$ her. Ist die eine bekannt, so läßt sich die andere aus (31) und (32) berechnen. Es soll die Konstante $k$ der Dushmanschen Reaktion als bekannt angenommen und die Konstante $k_a$ der Esterverseifung ermittelt werden.

Für $k$ soll der Mittelwert aus den in Mineralsäure einerseits, in Essigsäure-Azetallösung andrerseits gefundenen Werten[1] angenommen werden. Er beträgt für $-d[JO_3']/dt$ und für Litermole und 25° C. $k = 3{\cdot}4 \times 10^{10}$. Für unsere Zwecke ist er auf Literäquale umzurechnen, wobei man bekommt:

$$k = 3{\cdot}4 \times 10^{10} \times 6 \times \frac{1}{6} \times \left(\frac{4}{3}\right)^2 = 6 \times 10^{10}.$$

In unseren Gleichungen ist $z$ variabel. Aus dem bisherigen Ergebnis geht jedoch hervor, daß $z$ nur wenig veränderlich ist und innerhalb eines Intervalls der Messungsreihen als konstant gesetzt werden kann. Alsdann ergibt die Integration von (32) unter Berücksichtigung von $c = b$ als Versuchsbedingung:

$$kz^2 = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{(b-x_2)^2} - \frac{1}{(b-x_1)^2} \right\}. \qquad (35)$$

In dieser Gleichung ist bis auf $z$ alles bekannt und daher letzteres berechenbar. Setzt man seinen jeweiligen Wert in

[1] Siehe A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *35* (1914), 1203.

das Integral der Gleichung (31), so berechnet sich aus letzterem das $k_a$ nach:

$$k_a = \frac{z}{w(t_2 - t_1)} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}. \qquad (36)$$

Auf diese Weise sind folgende Tabellen entstanden.

1. Versuch ($a = 0{\cdot}05$, $b = 0{\cdot}2$).

| $t$ | $x$ | $k z^2$ | $10^6 z$ | $10^{-6} k_a$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·00133 | — | — | — |
| 10 | 0·00516 | 0·051 | 0·922 | 0·75 |
| 26 | 0·01085 | 0·050 | 0·913 | 0·78 |
| 45 | 0·01692 | 0·049 | 0·904 | 0·80 |
| 70 | 0·02372 | 0·047 | 0·885 | 0·82 |
| 95 | 0·02927 | 0·043 | 0·846 | 0·80 |
| 125 | 0·03474 | 0·038 | 0·796 | 0·81 |
| 175 | 0·04129 | 0·031 | 0·719 | 0·81 |
| 235 | 0·04609 | 0·021 | 0·591 | 0·79 |

2*. Versuch ($a = 0{\cdot}05$, $b = 0{\cdot}1$).

| $t$ | $x$ | $k z^2$ | $10^6 z$ | $10^{-6} k_a$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·00137 | — | — | — |
| 10 | 0·00378 | 0·26 | 2·08 | 1·06 |
| 25 | 0·00719 | 0·27 | 2·12 | 1·08 |
| 45 | 0·01136 | 0·28 | 2·16 | 1·11 |
| 75 | 0·01686 | 0·29 | 2·20 | 1·13 |
| 335 | 0·04169 | 0·29 | 2·20 | 1·17 |
| 495 | 0·04667 | 0·18 | 1·73 | 0·99 |

3. Versuch ($a = b = 0{\cdot}05$).

| $t$ | $x$ | $k z^2$ | $10^6 z$ | $10^{-6} k_a$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·00137 | — | — | — |
| 17 | 0·00385 | 1·37 | 4·78 | 1·5 |
| 42 | 0·00727 | 1·56 | 5·10 | 1·6 |
| 102 | 0·01420 | 1·94 | 5·69 | 1·7 |
| 282 | 0·02755 | 3·34 | 7·46 | 1·9 |
| 402 | 0·03292 | 6·02 | 10·02 | (2·3) |
| 572 | 0·03763 | 9·14 | 12·34 | (2·3) |

Wie ersichtlich, ist $k_a$ genügend konstant. Nur in Versuch 3 weisen die Konstanten der Esterverseifung einen deutlichen Gang auf. Bei der Reaktion dieses Versuches ist aber auch $z$ gegenüber $x$ nicht mehr so klein als bei den beiden anderen, die Reaktion also nicht mehr so gut gepuffert. Überdies ist das Meßergebnis dieses Versuches, wie schon bemerkt, nicht sehr genau.

Als Mittel für $k_a$ aus allen drei Versuchen ergibt sich

$$k_a = 1{\cdot}2 \times 10^6$$

in bester Übereinstimmung mit den seinerzeit gefundenen Werten.

Somit erscheinen Zeitgesetz und Konstante der alkalischen Verseifung des Dimethyloxalats nach der ersten Stufe hergeleitet aus der Geschwindigkeit der Jodbildung aus Jodid und Jodat in saurer Lösung.

Die Berechnung von $k_a$ kann exakter mit Hilfe der »effektiven mittleren Konzentration« durchgeführt werden.

Der Begriff der »mittleren Reaktionsgeschwindigkeit« wurde von A. Fuhrmann[1] geschaffen, doch hat erst R. E. De Lury[2] praktische Anwendung von ihm gemacht. Er kann mit Vorteil immer dort benutzt werden, wo eine variable Größe für die Zwecke der Vereinfachung oder Ermöglichung der Berechnung als »annähernd konstant« angenommen zu werden pflegt. Solche Fälle sind in der chemischen Kinetik sehr häufig.

Bei unserer Reaktion liegt die Sache so. Die Azidität $z$ ist mit der Zeit $t$ und der Konzentration $x$ veränderlich, innerhalb des Intervalles $(t_1, t_2)$ und $(x_1, x_2)$ aber annähernd konstant. Der aus diesem Intervall unter der Annahme der Konstanz von $z$ berechnete Wert von $z$ gilt alsdann für eine bestimmte, zwischen $t_1$ und $t_2$ gelegene Zeit und eine bestimmte, zwischen $x_1$ und $x_2$ gelegene Konzentration. Diese bestimmte Zeit und Konzentration wird als die effektive mittlere Zeit und die effektive mittlere Konzentration bezeichnet.

---

[1] Zeitschr. phys. Chem., *4* (1889), 520.

[2] Journ. of physic. Chem., *10* (1906), 423.

Für unsere Reaktion kommen zwei effektive Konzentrationen in Betracht: die der Esterverseifung und die der Jodbildung. Die Esterverseifung erfolgt nach

$$\frac{dx}{dt} = k_e(a-x),$$

wo

$$k_e = \frac{k_a w}{z}.$$

Unter der Annahme der Konstanz von $z$ in dem Intervall $(x_1, x_2)$ und $(t_1, t_2)$ berechnet sich $k_e$ nach

$$k_e = \frac{1}{t_2-t_1} \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}.$$

Es sei nun in Annäherung die effektive mittlere Konzentration $x_e$ der Esterverseifung definiert durch die »mittlere Geschwindigkeit«:

$$\frac{x_2-x_1}{t_2-t_1} = k_e(a-x_e),$$

woraus sich ergibt

$$x_e = a - \frac{x_2-x_1}{(t_2-t_1)k_e}. \tag{37}$$

Dieser Wert von $x$ entspricht dem $z$, das sich aus $k_e$ berechnen würde.

Analog gilt für die Jodausscheidung als Reaktion dritter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_i(b-x)^3$$

$$k_i = k z^2$$

$$k_i = \frac{1}{2(t_2-t_1)} \left\{ \frac{1}{(b-x_2)^2} - \frac{1}{(b-x_1)^2} \right\}$$

$$\frac{x_2-x_1}{t_2-t_1} = k_i(b-x_i)^3$$

$$x_i = b - \sqrt[3]{\frac{x_2-x_1}{(t_2-t_1)k_i}}. \tag{38}$$

Dieser Wert von $x$ entspricht dem aus $k_i$ berechneten $z$. Das $z$ unserer Tabellen ist aus dem $k_i$ berechnet, entspricht also der effektiven Konzentration $x_i$ und mag daher mit $z_i$ bezeichnet werden. Gesucht ist aber das $z$, das der effektiven Konzentration $x_e$ der Esterverseifung korrespondiert und das mit $z_e$ bezeichnet werden soll. Wir definieren das $z_e$ durch die »mittlere Geschwindigkeit« nach

$$\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = k z_i^2 (b - x_i)^3 = k z_e^2 (b - x_e)^3,$$

woraus folgt

$$z_e = z_i \sqrt{\left(\frac{b - x_i}{b - x_e}\right)^3}. \tag{40}$$

Setzen wir dieses $z_e$ für $z$ in die Gleichung für $k_a$, so erhalten wir

$$k_a = \frac{k_e z_e}{w} \tag{41}$$

mit einer Annäherung an den wahren Wert, die besser sein muß.

Die Berechnung von $k_a$ nach (41) ist hier für die Versuche 1 und 3 durchgeführt.

1. Versuch.

| $x$ | $x_i$ | $x_e$ | $10^6 z_i$ | $10^6 z_e$ | $10^{-6} k_a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·00133 | — | — | — | — | — |
| 0·00516 | 0·00415 | 0·00314 | 0·922 | 0·914 | 0·75 |
| 0·01085 | 0·00770 | 0·00814 | 0·913 | 0·916 | 0·78 |
| 0·01692 | 0·01320 | 0·01397 | 0·904 | 0·910 | 0·81 |
| 0·02372 | 0·02046 | 0·02046 | 0·885 | 0·885 | 0·82 |
| 0·02927 | 0·02716 | 0·02660 | 0·846 | 0·842 | 0·80 |
| 0·03474 | 0·03136 | 0·03216 | 0·796 | 0·802 | 0·82 |
| 0·04129 | 0·03830 | 0·03832 | 0·719 | 0·719 | 0·81 |
| 0·04609 | 0·04383 | 0·04401 | 0·591 | 0·592 | 0·79 |

### 3. Versuch.

| $x$ | $x_i$ | $x_e$ | $10^6 z_i$ | $10^6 z_e$ | $10^{-6} k_a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·00137 | — | — | — | — | — |
| 0·00385 | 0·00260 | 0·00270 | 4·78 | 4·80 | 1·5 |
| 0·00727 | 0·00557 | 0·00566 | 5·10 | 5·12 | 1·6 |
| 0·01420 | 0·01095 | 0·01082 | 5·69 | 5·66 | 1·7 |
| 0·02755 | 0·02190 | 0·02150 | 7·46 | 7·30 | 1·9 |
| 0·03295 | 0·03048 | 0·03037 | 10·02 | 9·93 | (2·3) |
| 0·03763 | 0·03553 | 0·03540 | 12·34 | 12·17 | (2·3) |

Wie ersichtlich, fallen die derart berechneten Konstanten der Esterverseifung mit den nach (36) berechneten so gut wie zusammen, woraus hervorgeht, daß unsere Annahme der intervallweisen Konstanz der Azidität zulässig erscheint und das Endergebnis der Berechnung nicht merklich beeinflußt.

Was die Beziehungen (33) und (34) anbelangt, so regeln sie die Veränderlichkeit der Azidität mit dem Umsatz und mit der Zeit. Eine probeweise Einsetzung numerischer Werte von $x$ und $z$ (z. B. die zusammengehörigen Werte von $x_i$ und $z_i$ der vorstehenden Tabellen) zeigt, daß sich die Differentialquotienten (33) und (34) als kleine Differenz zweier Zahlen ungenau ermitteln, und zwar sogar dem Vorzeichen nach.

Das war vorauszusehen. Es gehört ja zur allgemeinen Charakteristik einer in einem Puffergemisch verlaufenden Reaktion, daß die gepufferte Konzentration durch den Umsatz und durch die Zeit nur schlecht definiert ist, denn erstere darf durch die letzteren Variablen um so weniger beeinflußt werden, je wirksamer der Puffer ist.

Diese Sachlage läßt vermuten, daß mit den exakten Lösungen der simultanen Differentialgleichungen (23) und (24) für die Zwecke der numerischen Berechnung nicht viel anzufangen sein dürfte.

Für kleine Intervalle der Variablen $x$ und $t$ wird man $dz/dx$ und $dz/dt$ in erster Annäherung gleich Null setzen können und dann liefern beide Gleichungen (33) und (34)

$$k_a w \frac{a-x}{z} = k z^2 (b-x)^2 (c-x)$$

und

$$z = \sqrt[3]{\frac{k_a w(a-x)}{k(b-x)^2(c-x)}}, \tag{42}$$

eine Gleichung, die auch aus (31) und (32) hervorgeht.

Die Gleichungen (33) und (34) bieten daher gegenüber (31) und (32) nichts Neues. Wenn (42) dennoch überprüft wird, so geschieht dies, um zu zeigen, daß der Gang der $z$-Werte ein derartiger ist, wie er auf Grund der Beziehungen (33) und (34) vorauszusehen ist.

In den folgenden Zusammenstellungen findet sich $z$ aus dem zugehörigen $x$ (z. B. $z_i$ aus $x_i$) für die drei Versuche nach (42) berechnet, wobei für $k_a$ der Mittelwert des betreffenden Versuches eingesetzt wurde, und mit dem nach (35) berechneten Wert verglichen.

Versuch 1.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^6 z$ nach (42): | 0·933 | 0·926 | 0·912 | 0·880 | 0·845 | 0·803 | 0·717 | 0·600 |
| $10^6 z$ nach (35): | 0·922 | 0·913 | 0·904 | 0·885 | 0·846 | 0·796 | 0·719 | 0·591 |

Versuch 2.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^6 z$ nach (42): | 2·04 | 2·07 | 2·09 | 2·12 | 2·13 | 1·76 |
| $10^6 z$ nach (35): | 2·08 | 2·12 | 2·16 | 2·20 | 2·20 | 1·73 |

Versuch 3.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^6 z$ nach (42): | 4·98 | 5·20 | 5·66 | 7·05 | (8·99) | (10·98) |
| $10^6 z$ nach (35): | 4·78 | 5·10 | 5·69 | 7·46 | (10·02) | (12·34) |

An die Beziehungen (33) und (34) knüpft sich eine wichtige Bemerkung. Bei beliebiger Form der Zeitgesetze der regulierten und der regulierenden Reaktion und bei beliebigen Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer ist die Beziehung $dz/dx = 0$ und $dz/dt = 0$ streng nur dann erfüllt, wenn $z$ durch ein Maximum oder Minimum geht. Dies ist der Fall bei Versuch 2.

Unter gewissen Verhältnissen kann aber $dz/dx = 0$ und $dz/dt = 0$ dauernd, d. h. während des ganzen Reaktionsverlaufes, erfüllt sein. Alsdann ist $z$ konstant.

Die Konstanz der gepufferten Konzentration ist gegeben, wenn die regulierte und die regulierende

Reaktion in bezug auf die ungepufferten und variablen Stoffe gleicher Ordnung sind und wenn außerdem die Konzentrationen der variablen Stoffe im Verhältnis der Äquivalenz zueinander stehen.

Im Falle der Esterverseifung in Jodid-Jodatlösung ist diese Bedingung erfüllt, wenn die Jodidkonzentration sehr groß gewählt wird, so daß $x$ gegenüber $b$ zu vernachlässigen ist, und wenn ferner Ester und Jodat in äquivalenten Mengen zur Reaktion gebracht werden. Alsdann ist $c = a$ und Gleichung (42) geht über in:

$$z = \sqrt[3]{\frac{k_a w}{k b^2}} = \text{konstant},$$

unabhängig von dem Reaktionsfortschritt $x$ und der Zeit $t$.

Während in dem allgemeinen Falle das Schritthalten der beiden miteinander verknüpften Reaktionen gewissermaßen ein erzwungenes ist, erfolgt es in dem besonderen Falle ($z$ = konstant) zwanglos, sowie $dy/dt$ und $dx/dt$ der Gleichungen (23) und (24) einmal gleichgeworden sind.

## Die Verseifung des Estersalzes.

Die der alkalischen Verseifung des Neutralesters nach der zweiten Stufe entsprechende Verseifung des Estersalzes geht in der Jodid-Jodatlösung derart langsam vor sich, daß die Fixierung des Reaktionsgemisches unnötig erscheint. Es genügt vollauf, eine Probe des letzteren mit Wasser zu verdünnen, worauf die Titration des Jods mit 0·1 n.-Thiosulfatlösung vorgenommen werden kann.

Die Reaktionsgleichung des Bruttovorganges lautet:

$$CH_3C_2O_4' + \frac{4}{3}J' + \frac{1}{6}JO_3' + \frac{1}{2}H_2O =$$

$$= \frac{1}{2}J_3' + C_2O_4'' + CH_3OH. \qquad (43)$$

Im Hinblick auf die geringe Dissoziation der Oxalsäure nach der zweiten Säurestufe könnte man meinen, daß neben

Oxalation $C_2O_4''$ auch Bioxalation $HC_2O_4'$ entstände. Es wäre dies gleichbedeutend mit dem Verlauf der Reaktion

$$CH_3C_2O_4' + H_2O = HC_2O_4' + CH_3OH \qquad (44)$$

als Nebenreaktion neben (43). Die im vorhergehenden Abschnitt gemachten Überlegungen lassen aber erwarten, daß die Verseifung allein nach (43) erfolgt, d. h. daß der Bruchteil des nach (44) verseiften Esters gegenüber dem des nach (43) verseiften verschwindend gering ist. Das Zutreffende dieser Annahme läßt sich diesmal beweisen, weil ja das Verhältnis von Bioxalation zu Oxalation durch die aus der Geschwindigkeit der Jodausscheidung sich berechnende Azidität und die bekannte Affinitätskonstante der Oxalsäure nach der zweiten Säurestufe geregelt sein muß.

Für die folgenden Versuche gelten dieselben Einheiten wie für die Versuche mit Neutralester.

4. Versuch.

$$0{\cdot}1\,KCH_3C_2O_4 + 0{\cdot}2\,(KJ)_{\frac{4}{3}} + 0{\cdot}2\,(KJO_3)_{\frac{1}{6}}$$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $10^5\,k'$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0·43 | 0·09957 | — |
| 280 | 1·17 | 0·09883 | 1·1 |
| 1370 | 4·00 | 0·09600 | 1·2 |
| 1690 | 4·83 | 0·09517 | 1·2 |
| 2790 | 7·48 | 0·09252 | 1·1 |
| 3320 | 8·80 | 0·09120 | 1·2 |

5. Versuch.

$$0{\cdot}2\,KCH_3C_2O_4 + 0{\cdot}8\,(KJ)_{\frac{4}{3}} + 0{\cdot}4\,(KJO_3)_{\frac{1}{6}}$$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $10^5\,k'$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 1·30 | 0·19870 | — |
| 190 | 3·63 | 0·19637 | 2·7 |
| 1260 | 16·00 | 0·18400 | 2·6 |
| 1780 | 21·85 | 0·17815 | 2·7 |

Die Berechnung von $kz^2$ nach (35) ergibt für Versuch 4 die Werte:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^4\,kz^2$..... | 3·6 | 3·4 | 3·4 | 3·4 | 3·6 |

im Mittel also $kz^2 = 0{\cdot}00035$. Hieraus folgt für die Azidität dieses Versuches, die also im ganzen gemessenen Gebiet als konstant anzunehmen ist:

$$z = \sqrt{\frac{3{\cdot}5 \times 10^{-4}}{6 \times 10^{10}}} = 7{\cdot}64 \times 10^{-8}.$$

Mit Hilfe dieses Wertes und des konstanten Koeffizienten erster Ordnung des Versuches 4 berechnet sich für die Konstante der alkalischen Verseifung des Oxalsäuremethylesters nach der zweiten Stufe

$$k_a = 194,$$

in bester Übereinstimmung mit den seinerzeit gefundenen Werten.

Das Verhältnis des Bioxalations zum Oxalation ergibt sich aus der Azidität und der Dissoziationskonstante $4{\cdot}9 \times 10^{-5}$ der Oxalsäure nach der zweiten Säurestufe zu

$$[HC_2O_4'] = \frac{7{\cdot}64 \times 10^{-8}}{4{\cdot}9 \times 10^{-5}} [C_2O_4''] = 0{\cdot}00156\,[C_2O_4''].$$

Die Konzentration des Bioxalations ist also verschwindend klein gegenüber der des Oxalations oder, was dasselbe besagt, der Umsatz nach Reaktionsgleichung (44) ist gegenüber dem Umsatz nach Reaktionsgleichung (43) zu vernachlässigen.

Die Konstanz von $z$ ist deshalb gegeben, weil bei dem geringen Bruchteil, zu welchem die sehr langsame Reaktion messend verfolgt wurde, der Umsatz $x$ gegenüber den Anfangskonzentrationen vernachlässigt werden kann, so daß Formel (42) übergeht in:

$$z = \sqrt[3]{\frac{k_a w a}{k b^2 c}} = \text{konstant}.$$

Noch kleiner ist $x$ gegenüber $b$ und $c$ in Versuch 5. Die Berechnung von $kz^2$ für diesen Versuch mußte daher auch nach der Methode der konstanten Geschwindigkeit vorgenommen werden. Letztere ist definiert durch

$$R_0 = \frac{x_0}{t} = k z^2 b^2 c,$$

wo

$$x_0 = t\,k\,z^2\,b^2\,c$$

und

$$R_0 = \lim_{x=0} k\,z^2\,(b-x)^2\,(c-x) = k\,z^2\,b^2\,c.$$

Für die Berechnung von $x_0$ aus $x$ dient unter Berücksichtigung, daß $b = 2\,c$, die Reihenentwicklung[1]

$$x_0 = x + \frac{x^2}{c} + \frac{11}{12}\frac{x^3}{c^2} + \frac{13}{16}\frac{x^4}{c^3} + \ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots + \frac{2^{n+1} - (n+2)}{2^{n-1}\,n}\,\frac{x^n}{c^{n-1}} + \ldots\ldots$$

Hiernach berechnet sich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| für $x$ ..... | 0·00130 | 0·00363 | 0·01600 | 0·02185 |
| $x_0$ ..... | 0·00130 | 0·00366 | 0·01666 | 0·02311 |
| $10^5\,kz^2$..... | – | 4·85 | 4·76 | 4·79 |

also im Mittel:

$$kz^2 = 4{\cdot}8 \times 10^{-5}$$

$$z = 2{\cdot}83 \times 10^{-8}$$

Auch für diese Azidität ist das Bioxalation

$$[HC_2O_4'] = 0{\cdot}00058\,[C_2O_4'']$$

verschwindend klein gegenüber dem Oxalation.

Aus der Azidität $z$ berechnet sich für die Konstante der Esterverseifung

$$k_a = 176$$

in Übereinstimmung mit dem früheren Werte.

Somit erscheint auch die Konstante der alkalischen Verseifung des Dimethyloxalats nach der zweiten Stufe aus der Geschwindigkeit der Reaktion Jodid+Jodat → Jod hergeleitet.

---

[1] Vgl. A. Skrabal und S. R. Weberitsch, Monatsh. f. Chem., *36* (1915), 211.

## Zusammenfassung.

Die in der chemischen Dynamik mit so gutem Erfolge benutzten Puffergemische lassen sich in zwei Gruppen teilen. Bei der einen sind die durch das Puffergemisch geregelten Konzentrationen durch Gleichgewichte, bei der anderen durch Reaktionsgeschwindigkeiten definiert. Die ersten werden als statische, die zweiten als kinetische Puffer bezeichnet.

Die Wirkungsweise eines kinetischen Puffers wurde dargelegt.

Die unter Bildung von Jod und unter Verbrauch von Wasserstoffion verlaufende Einwirkung von Jodid auf Jodat kann als kinetischer Puffer für Wasserstoffion Anwendung finden.

Es wurde die alkalische Verseifung des Oxalsäuremethylesters in einer Jodid-Jodatlösung gemessen und aus der Geschwindigkeit der Jodbildung die Geschwindigkeit der Esterverseifung nach den beiden Verseifungsstufen in Übereinstimmung mit den bekannten Werten ermittelt.

## Zusammenfassung.

Die in der chemischen Dynamik mit so gutem Erfolge benutzten Puffergemische lassen sich in zwei Gruppen teilen. Bei der einen sind die durch das Puffergemisch gegebenen Konzentrationen durch Gleichgewichte, bei der anderen durch Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt. Die ersten werden als statische, die zweiten als kinetische Puffer bezeichnet.

Die Wirkungsweise eines kinetischen Puffers wurde dargelegt.

Die unter Bildung von Jod und unter Verbrauch von Wasserstoffion verlaufende Einwirkung von Jodid auf Jodat kann als kinetischer Puffer für Wasserstoffion Anwendung finden.

Es wurde die alkalische Verseifung des Oxalsäuredimethylesters in einer Jodid-Jodatlösung gemessen und aus der Geschwindigkeit der Jodbildung die Geschwindigkeit der Esterverseifung nach den beiden Verseifungsstufen in Übereinstimmung mit den bekannten Werten ermittelt.

# Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Ameisensäureester

Von

**Anton Skrabal und Adolf Sperk**

**Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Februar 1917)**

Bei Durchsicht der Literatur über Esterverseifung fällt es auf, daß Angaben über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der einfachsten Carbonsäure, der Ameisensäure, so gut wie fehlen, während die Ester ihrer Homologen, namentlich der Essigsäure, Gegenstand zahlreicher kinetischer Untersuchungen bilden.

Hieraus kann mit Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß die Messung der alkalischen Verseifung der Alkylformiate nach den üblichen analytischen Meßmethoden auf Schwierigkeiten stößt, die in der extremen Geschwindigkeit der Reaktion gelegen sind. In der Tat geben M. Trautz und K. Th. Volkmann[1] für einige Ester der Ameisensäure an, daß sie mit Alkali selbst bei 0° und in 0·01-normaler Lösung momentan verseifen.

Versuche, die W. Nernst[2] und auf dessen Veranlassung M. Handa[3] mit Hilfe verschiedener Indikatoren angestellt haben, haben dann ergeben, daß verseifendes, also Alkali verbrauchendes Methylformiat auch das Neutralitätsgebiet hinreichend rasch zu durchlaufen vermag.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chem., *64* (1908), 53 insbes. 76.

[2] Ber. Deutsch. chem. Ges., *42* (1909), 3178.

[3] Ber. Deutsch. chem. Ges., *42* (1909), 3179.

Eine zahlenmäßige Festlegung der Verseifungsgeschwindigkeit gelang erst A. Eucken.[1] Am Nernst'schen Institut mit der Messung größter Reaktionsgeschwindigkeiten beschäftigt, fand er für die Konstante der Verseifung von Methylformiat übereinstimmende Werte nach zwei elektrochemischen Meßverfahren: aus Stromspannungskurven unter Benutzung von polarisierten und durch Methylformiat depolarisierten Wasserstoffelektroden und aus der zeitlichen Änderung der Leitfähigkeit einer mit dem Ester versetzten Barytlauge.

Als Mittelwert aller Messungen ergab sich für 18°, Grammäquivalente pro Kubikzentimeter und Sekunden die Konstante 26000. Auf Litermole und Minuten bezogen und unter Benutzung von $Q_{10} =$ rund 2, berechnet sich hieraus für die Konstante der alkalischen Verseifung, die mit $k_a$ bezeichnet werden soll, und für 25° der Wert:

$$k_a = 2530.$$

Versuche, die A. Eucken auf die gleiche Weise mit Methylacetat anstellte, ergaben, daß dieser Ester bei 18° rund 200mal langsamer verseift als der Ameisensäureester. Nimmt man dieses Verhältnis auch für 25° als zu Recht bestehend an, was angenähert der Fall sein mag, und setzt man für diese Temperatur und für Litermole und Minuten die Konstante der alkalischen Verseifung von Methylacetat nach J. J. A. Wijs[2] gleich 11, so wird abermals:

$$k_a = 2200.$$

Als Generalmittel kann man also $k_a = 2400$ der Größenordnung nach als sichergestellt annehmen.

Wie schon erwähnt, ist diese Geschwindigkeit nach elektrochemischen Methoden gemessen worden. In vorliegender Untersuchung soll sie auf analytischem Wege unter Benutzung eines Wasserstoffionpuffers ermittelt werden.

Prinzipiell bestanden im Hinblick auf die mit dem Oxalsäureester gemachten Erfahrungen[3] von vornherein keine

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chem., *71* (1910), 550.

[2] Zeitschr. f. physik. Chem., *11* (1893), 492, und *12* (1893), 514.

[3] A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *38* (1917), 29.

Schwierigkeiten. Wir benutzten als Wasserstoffionpuffer die Jodid-Jodatlösung, in welcher sich die Verseifung des Oxalsäureesters sowohl nach der ersten Verseifungsstufe (Konstante $10^6$) als auch nach der zweiten (Konstante $10^2$) leicht messen ließ.[1] Die Meßbarkeit des bezüglich der Geschwindigkeit in der Mitte liegenden Ameisensäureesters (Konstante $10^3$) war also von vornherein gegeben.

Wegen der großen Flüchtigkeit der Ameisensäureester haben wir zunächst Versuche bei 0° angestellt. Die entsprechenden Mengen von KJ und $KJO_3$ wurden mit Wasser auf 900 $cm^3$ gelöst und diese Lösung sowie 100 $cm^3$ einer Esterlösung in einen Topf mit Schnee gebracht und auf 0° abgekühlt. Hernach werden die beiden Lösungen zusammengegossen und der Reaktionskolben, mit festgedrücktem Schnee umgeben, in einen Topf gestellt, welcher sich in einem zweiten, größeren Topf befand. Der Zwischenraum zwischen beiden Töpfen war mit Asche ausgefüllt.

Von Zeit zu Zeit wurden dem Reaktionskolben mittels einer Pipette Proben entnommen und das nach

$$HCOO\,R + \frac{4}{3}KJ + \frac{1}{6}KJO_3 + \frac{1}{2}H_2O = \frac{1}{2}KJ_3 + HCOOK + R\,OH \qquad (1)$$

gebildete Jod mit Zehntelthiosulfatlösung gemessen.

Bei der Langsamkeit, mit welcher unter den herrschenden Bedingungen die Verseifung verlief, war ein Fixieren des Reaktionsgemisches nicht notwendig, was auch daraus hervorging, daß die austitrierten Proben nicht nachbläuten.

Bedeutet $x$ die Menge des verseiften Esters und des gebildeten Jods, $a$ die Anfangskonzentration des Esters, $b$ die Anfangskonzentration des Jodids und Jodats, die in äquivalenten Mengen zur Anwendung gelangten, so gelten die Differentialgleichungen[2]

---

[1] A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *38* (1917). Die Arbeit erscheint ungefähr gleichzeitig mit vorliegender.

[2] Bezüglich ihrer Ableitung siehe A. Skrabal, Monatsh. für Chem., *38* (1917).

$$\frac{dx}{dt} = k_a w \frac{a-x}{z} \tag{2}$$

$$\frac{dx}{dt} = k z^2 (b-x)^3, \tag{3}$$

wo $k_a$ die Konstante der alkalischen Esterverseifung, $w$ das Ionenprodukt des Wassers, $k$ die Konstante der Jodbildung, $z$ die Wasserstoffionkonzentration und $t$ die Zeit bedeuten.

Innerhalb eines Intervalls kann $z$ als konstant angenommen werden, wodurch die Gleichungen leicht zu integrieren sind.

Ist $k$ bekannt, so berechnet sich aus (3) das $z$, aus $z$ und $w$ das unbekannte $k_a$ nach Gleichung (2).

Einige Schwierigkeit bereitete die Ermittlung von $a$. Ein genaues Dosieren des dem Reaktionsgemisch zugeführten Esters war wegen der großen Flüchtigkeit desselben nicht gut durchzuführen. Die Bestimmung von $a$ aus dem Wert von $x$ für $t = \infty$ war wegen der außerordentlichen Langsamkeit der Reaktion nicht angängig. Das Herbeiführen des Endes der Reaktion durch Erhitzen einer Probe des Reaktionsgemisches in einem zugeschmolzenen Rohr war ebensowenig durchführbar, und zwar aus Gründen, auf welche noch zurückzukommen sein wird. Es wurde daher das $a$ azidimetrisch bestimmt, indem eine gemessene Menge der zur Bereitung des Reaktionsgemisches hergestellten Esterlösung mit Natronlauge im Überschuß versetzt, zur Vervollständigung der Verseifung eine Stunde stehen gelassen und mit Säure und mit Phenolphtalein als Indikator zurückgemessen wurde.

In den folgenden Zusammenstellungen der Meßergebnisse bedeutet $t$ die Zeit in Minuten, $T$ der Jodtiter der Lösung, ausgedrückt in Kubikzentimetern Zehntelnormalthiosulfatlösung pro 100 $cm^3$ des Reaktionsgemisches, $(a-x)$ die Esterkonzentration, $(b-x)$ die Konzentration des Jodids und des Jodats, alle Konzentrationen in Grammäquivalenten pro Liter angegeben, ferner

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2} = \frac{k_a w}{2 \cdot 3 z}, \tag{4}$$

welche Gleichung aus (2) durch Integration hervorgeht, und

$$kz^2 = \frac{1}{2(t_2-t_1)}\left\{\frac{1}{(b-x_2)^2}-\frac{1}{(b-x_1)^2}\right\} \qquad (5)$$

das Integral der Gleichung (3).

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist in Grammformelgewichten pro Liter angegeben.

### Verseifung von Methylformiat bei 0°.

$$0{\cdot}07248\ HCOOCH_3 + 0{\cdot}2\ (KJ)_{\frac{4}{3}} + 0{\cdot}2\ (KJO_3)_{\frac{1}{6}}$$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $b-x$ | $10^6\,k'$ | $kz^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·73 | 0·07175 | 0·19927 | — | — |
| 420 | 1·04 | 0·07144 | 0·19896 | 4·5 | 0·00016 |
| 2790 | 2·84 | 0·06964 | 0·19716 | 4·8 | 0·00010 |
| 4230 | 3·97 | 0·06851 | 0·19603 | 4·8 | 0·00010 |
| 7110 | 6·08 | 0·06640 | 0·19392 | 4·7 | 0·00010 |
| 10444 | 8·45 | 0·06403 | 0·19155 | 4·8 | 0·00010 |
| 13324 | 10·45 | 0·06203 | 0·18955 | 4·8 | 0·00010 |
| | | | | 4·8 | 0·00010 |

### Verseifung von Äthylformiat bei 0°.

$$0{\cdot}17250\ HCOOC_2H_5 + 0{\cdot}2\ (KJ)_{\frac{4}{3}} + 0{\cdot}2\ (KJO_3)_{\frac{1}{6}}$$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $b-x$ | $10^6\,k'$ | $kz^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 11·00 | 0·16150 | 0·18900 | — | — |
| 1285 | 12·20 | 0·16030 | 0·18780 | 2·7 | 0·00018 |
| 4155 | 14·93 | 0·15757 | 0·18507 | 2·6 | 0·00014 |
| 7510 | 18·12 | 0·15438 | 0·18188 | 2·7 | 0·00015 |
| 9963 | 20·33 | 0·15217 | 0·17967 | 2·6 | 0·00015 |
| 11403 | 21·83 | 0·15067 | 0·17817 | 2·9 | 0·00019 |
| 14273 | 24·52 | 0·14798 | 0·17548 | 2·8 | 0·00017 |
| | | | | 2·7 | 0·00016 |

In beiden Versuchen ist sowohl $k'$ als auch $kz^2$ konstant, was besagt, daß auch die Azidität $z$ konstant ist. In Anbetracht des geringen Bruchteiles, zu welchem der Ablauf der äußerst langsamen Reaktion messend verfolgt wurde, ist dies erklärlich.

Für 25° hat $k$ den Wert $6 \times 10^{10}$. Aus dem Temperaturquotienten für 10°, welcher zu 1·25 ermittelt wurde,[1] folgt für 0° der Wert von $k$ zu $3 \cdot 43 \times 10^{10}$. Nimmt man die Wasserkonstante für 0° zu $0 \cdot 13 \times 10^{-14}$ an, so hat man für den ersten Versuch $z = 0 \cdot 54 \times 10^{-7}$ und für Methylformiat

$$k_a = 460.$$

Für den zweiten Versuch ist $z = 0 \cdot 683 \times 10^{-7}$, woraus sich für die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Äthylformiats ergibt

$$k_a = 330.$$

Will man den Wert für Methylformiat mit dem von Eucken gefundenen vergleichen, so kann man zur ersten Orientierung den Temperaturquotienten für 10° wieder zu rund 2 annehmen, wobei man keineswegs stark fehlgehen wird, und erhält dann für 25° $k_a = 2600$, eine Größenordnung, die ganz ausgezeichnet mit der von Eucken ermittelten übereinstimmt.

Die Anwendung des Jodid-Jodatgemisches hat es ermöglicht, die an sich sehr rasche Reaktion der alkalischen Verseifung des Ameisensäureesters in einen sehr langsamen Vorgang umzuwandeln.

Hierbei ist die Wirkung des Puffergemisches die eines chemischen Depolarisators. Indem der Ester alkalisch verseift, verarmt die Lösung an Hydroxylion, das durch den Zeitvorgang der Bildung von Jod am Jodid und Jodat nachgeliefert wird.

Weil sich die überwiegende Zahl der kinetischen Konstanten auf 25° als Versuchstemperatur bezieht, haben wir auch bei dieser Temperatur Messungen vorgenommen.

Das Reaktionsgemisch wurde bei 0° hergestellt und Proben von 50 $cm^3$ des letzteren wurden mit Hilfe einer Pipette in starkwandige Glasrohre gebracht, die vor dem Gebläse unter Freilassung eines Dampfraumes von ungefähr 10 $cm^3$ ausgezogen und zugeschmolzen wurden. Sodann

[1] A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *35* (1914), 1157.

wurden die Rohre gleichzeitig in den Thermostaten von 25° gehängt und einige Zeit abgewartet, bis anzunehmen war, daß die Reaktionslösungen die Thermostatentemperatur angenommen hatten, worauf das erste Rohr der Analyse zugeführt wurde.

Die Rohre wurden zu diesem Zwecke in Schnee gebettet (Zeitabnahme), nach einigem Zuwarten geöffnet, ihr Inhalt in ein Becherglas gebracht, mit Wasser nachgespült und mit Thiosulfat titriert.

Für die folgenden zwei Tabellen gilt das gleiche wie für die vorhergehenden, nur bezieht sich der Jodtiter $T$ auf 50 $cm^3$ des Reaktionsgemisches.

Verseifung von Methylformiat bei 25°.

$$0{\cdot}07940\ HCOOCH_3 + 0{\cdot}2\ (KJ)_{\frac{4}{3}} + 0{\cdot}2\ (KJO_3)_{\frac{1}{6}}$$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $b-x$ | $10^5\,k'$ | $k\,z^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1·10 | 0·07720 | 0·19780 | — | — |
| 320 | 3·00 | 0·07340 | 0·19400 | 6·84 | 0·0016 |
| 500 | 4·00 | 0·07140 | 0·19200 | 6·67 | 0·0015 |
| 1410 | 8·43 | 0·06254 | 0·18314 | 6·32 | 0·0015 |
| 1880 | 10·12 | 0·05916 | 0·17976 | 5·15 | 0·0012 |
| 2830 | 13·27 | 0·05286 | 0·17346 | 5·15 | 0·0012 |
| 7180 | 19·14 | 0·04112 | 0·16172 | 2·51 | 0·0006 |
| | | | | 6·70 | 0·0015 |

Verseifung von Äthylformiat bei 25°.

$$0{\cdot}09630\ HCOOC_2H_5 + 0{\cdot}3\ (KJ)_{\frac{4}{3}} + 0{\cdot}3\ (KJO_3)_{\frac{1}{6}}$$

| $t$ | $T$ | $a-x$ | $b-x$ | $10^5\,k'$ | $k\,z^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 2·98 | 0·09034 | 0·29404 | — | — |
| 160 | 4·05 | 0·08820 | 0·29190 | 6·50 | 0·00057 |
| 1335 | 11·01 | 0·07428 | 0·27798 | 6·35 | 0·00052 |
| 1755 | 13·10 | 0·07010 | 0·27380 | 6·00 | 0·00047 |
| 4150 | 21·25 | 0·05380 | 0·25750 | 4·84 | 0·00037 |
| 6135 | 25·03 | 0·04624 | 0·24994 | 3·31 | 0·00023 |
| 8530 | 28·12 | 0·04006 | 0·24376 | 2·60 | 0·00017 |
| | | | | 6·40 | 0·00055 |

In beiden Messungsreihen zeigt $k'$ ein Gefälle, woraus man schließen könnte, daß die Lösungen mit der Zeit saurer

würden. Alsdann müßte aber $kz^2$ ansteigen, während es tatsächlich, und zwar sehr deutlich, fällt.

Ein gleichzeitiges Abfallen von $k'$ und $kz^2$ würde vorgetäuscht werden, wenn das in Rechnung gezogene $a$ fehlerhaft, und zwar zu groß gegenüber der tatsächlich vorhandenen Anfangskonzentration an Ester wäre. Ein in dieser Richtung gelegener Fehler würde sich ergeben, sowie man annimmt, daß während der Operation des Zuschmelzens der Rohre, die immerhin einige Zeit beansprucht, Ester sich verflüchtigt.

Es wurde daher versucht, das auf azidimetrischem Wege ermittelte $a$ auf jodometrischem Wege durch Bestimmung des Jodtiters für die Zeit Unendlich zu überprüfen. Zu diesem Zwecke wurde je ein Rohr der beiden Versuche durch 8 Tage in einem Bad von 60° belassen, dann wurden die Rohre gekühlt, geöffnet und ihr Inhalt titriert. Wider Erwarten hatte der Titer ab- statt zugenommen, indem dieser bei dem Methylformiatversuch 18 $cm^3$, bei dem Äthylformiatversuch gar nur 16·5 $cm^3$ betrug. Bei höherer Temperatur verlaufen daher Nebenreaktionen, welche einen Verlust an jodometrisch bestimmbarem Jod mit sich führen. Das Statthaben der letzteren ergab sich auch daraus, daß in den beiden Rohren beim Öffnen ein ganz bedeutender Überdruck festzustellen war. Überdies zeigte sich in dem Rohr mit Äthylformiat Krystallbildung, offenbar von Jodoform. Die Ermittlung der Anfangskonzentration $a$ des Esters war also auf diese Weise nicht durchführbar.

Rechnet man umgekehrt aus dem Gange der Reaktion auf das $a$ zurück, so findet man sehr viel kleinere Werte als die azidimetrisch ermittelten. Ein derartiger Verlust an Ester durch Verflüchtigung erscheint nun ganz ausgeschlossen. Vielmehr scheint eine autokatalytische Verzögerung der Reaktion durch das im Verlaufe derselben sich bildende Jod vorgelegen zu sein.

Über die Ursache dieser Verzögerung möge folgender Vermutung Raum gegeben sein. Wie der eine von uns vor kurzem gezeigt hat,[1] reagiert Oxalsäureäthylester mit Jodjod-

[1] A. Skrabal, Ber. Deutsch. chem. Ges., *50* (1917).

kalium unter Bildung einer Additionsverbindung vom Charakter eines Oxoniumperjodids. Ähnlich wie dieser Oxalsäureester mögen sich nun auch andere Ester verhalten, nur der Dissoziationsgrad der Additionsverbindung wird in den einzelnen Fällen ein verschiedener sein. Ihre Bildung bedingt aber immer, daß die aktuelle Konzentration des Esters kleiner ist als jene, welche aus der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches sich ergibt, und zwar um so mehr, je vorgeschrittener die Reaktion und je größer damit die Konzentration des Trijodions gegenüber der des Esters ist. Bei den beiden ersten Versuchen, bei welchen die Estermenge immer sehr groß bleibt gegenüber der des Jods, fällt die Bildung der Additionsverbindung nicht merklich ins Gewicht, wohl aber bei den beiden letzten Versuchen, deren Reaktionen ungefähr zur Hälfte des Ablaufes verfolgt wurden. Wenn dieser Erklärungsversuch zutreffend ist, so muß sich aus der Abnahme der Verseifungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Reaktion die Dissoziationskonstante der Ester-Perjodidverbindung berechnen lassen, worauf gelegentlich zurückzukommen sein wird.

Jedenfalls ist die autokatalytische Verzögerung der Reaktion feststehend. Zur Berechnung der Verseifungskonstante $k_a$ können daher nur die Anfangswerte der Versuche Verwendung finden. Zieht man das Mittel aus den beiden ersten Werten von $k'$ und $kz^2$, das in den Tabellen angeführt wurde, zur Berechnung heran, so ergibt sich aus dem Methylformiatversuch $z = 1{\cdot}58 \times 10^{-7}$ und für die Geschwindigkeitskonstante der alkalischen Verseifung von Methylformiat für 25°

$$k_a = 2400,$$

wieder in bester Übereinstimmung mit den von Eucken gefundenen Größenordnungen.

Endlich ergibt sich für den Äthylformiatversuch $z = 0{\cdot}96 \times 10^{-7}$ und für die Konstante der Verseifung von Äthylformiat bei 25°

$$k_a = 1400.$$

Für die Wasserkonstante wurde hierbei der abgerundete Wert $w = 10^{-14}$ benutzt.

Würde man aus den Konstanten für 0° und 25° die Temperaturquotienten für 10° berechnen, so würde sich für beide Ester ein Wert ergeben, der etwas kleiner als 2 ist und welcher für Hydroxylionlösungen, also für Lösungen starker Laugen, Gültigkeit besitzt. Entsprechend der großen Geschwindigkeit der Verseifung ist ihre Temperaturabhängigkeit nur eine geringe.[1] Ein näheres Eingehen auf diesen Zusammenhang allein auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials erscheint uns noch nicht angängig, weil die Werte von $k_a$ und damit von $Q_{10}$ für sich nur wenig genau und von der Genauigkeit der Hilfsgrößen in hohem Maße abhängig sind.

In der folgenden Tabelle finden sich die Verseifungsgeschwindigkeiten der einfachsten Mono- und Dicarbonsäuren der aliphatischen Reihe zusammengestellt. Sie gelten für 25° und für die Methylester.

| | $100\,k$ | $k_a$ | $k_s$ | $10^{-5}\frac{k_a}{k}$ | $k_a : k_s$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure . | 0·0214 | 2400 | 0·145 [5] | 112 | 16600 |
| Essigsäure .... | 0·0018 | 11 [2] | 0·006 [6] | 6·1 | 1830 |
| Oxalsäure, | | | | | |
| 1. Stufe .... | 3·8 | 1200000 | 0·0116 | 316 | 100000000 |
| 2. Stufe .... | 0·0049 | 185 | 0·0058 | 38 | 32000 |
| Malonsäure, | | | | | |
| 1. Stufe .... | 0·16 | 170 [3] | | 1·1 | |
| 2. Stufe .... | 0·00021 | 1·8 [3] | | 8·8 | |
| Bernsteinsäure, | | | | | |
| 1. Stufe .... | 0·0067 | 20·5 [4] | 0·0024 [7] | 3·1 | 8540 |
| 2. Stufe .... | 0·00027 | 2·1 [4] | 0·0012 [7] | 7·8 | 1800 |

[1] Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *37* (1916), 495.

[2] J. J. A. Wijs, Zeitschr. f. physik. Chem., *11* (1893), 492, und *12* (1893), 514.

[3] H. Goldschmidt und V. Scholz, Ber. chem. Ges., *36* (1903), 1333, und Jul. Meyer, Zeit. phys. Chem., *67* (1909), 257.

[4] O. Knoblauch, Z. physik. Chem. Chem., *26* (1898), 96, und Jul. Meyer, loc. cit.

[5] M. H. Palomaa, Chem. Zentralbl., 1913 II, 1956.

[6] Mittel aus den Messungen verschiedener Autoren.

[7] Jul. Meyer, Zeitsch. f. physik. Chemie, *66* (1909), 81.

$k_a$ und $k_s$ sind die Konstanten der alkalischen, beziehungsweise der sauren Verseifung.

Unter $k$ findet sich die Konstante der elektrolytischen Dissoziation der freien Säure. Zwischen ihr und der Verseifungskonstante $k_a$ ist wiederholt ein Parallelismus vermutet worden.[1] Vorstehende Tabelle zeigt, daß jedenfalls die ersten Glieder der homologen Reihen (Ameisensäure und Oxalsäure) stark abseits stehen. Das gleiche gilt bezüglich des Geschwindigkeitsverhältnisses der alkalischen zur sauren Verseifung, das sehr häufig von der Größenordnung $10^3$, bei der Ameisensäure merklich, bei der Oxalsäure wesentlich größer ist.

## Zusammenfassung.

Es wurde die alkalische Verseifung von Methyl- und Äthylformiat in wässeriger Lösung mit Hilfe des Jodid-Jodatpuffers gemessen. Das Ergebnis der Messungen steht im Einklang mit den Geschwindigkeitskonstanten, die A. Eucken nach elektrochemischen Methoden erhalten hat.

---

[1] Vor einiger Zeit wieder von E. W. Dean, Amer. Chem. Journ. Scien. Sill. [4], *35* (1913), 605.

$k_1$ und $k_2$ sind die Konstanten der alkalischen Verseifung, $k_3$ die der sauren Verseifung.

Unter $k_3$ findet sich die Konstante der elektrolytischen Dissoziation der freien Säure. Zwischen ihr und der Veresterungskonstante $k_2$ ist wiederholt ein Parallelismus vermutet worden. Vorstehende Tabelle zeigt, daß jedenfalls die ersten Glieder der homologen Reihen (Ameisensäure und Oxalsäure) stark absetzen stehen. Das gleiche gilt bezüglich des Geschwindigkeitsverhältnisses der alkalischen zur sauren Verseifung, das sehr hohe Werte (von der Größenordnung $10^4$) bei den Ameisensäure-Estern, bei der Oxalsäure wesentlich größere Werte annimmt.

## Zusammenfassung

Es wurde die alkalische Verseifung von Methyl- und Äthylformiat in wässeriger Lösung mit Hilfe des Jodid-Jodat-Gemisches gemessen. Das Ergebnis der Messungen stehen in Einklang mit den Geschwindigkeitskonstanten, die A. Eucken nach elektrochemischen Methoden erhalten hat.

| | $k_1$ | $k_2$ | $k_3$ | $k_1/k_2$ | $k_1/k_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure | 0·1214 | 2400 | 0·143 | 0·0506 | 849 |
| Essigsäure | 0·0018 | 11 | 0·006 | 0·164 | 300 |
| Oxalsäure, | | | | | |
| 1. Stufe | 3·8 | 1200000 | 0·0116 | 316 | 100000000 |
| 2. Stufe | 0·0040 | 185 | 0·0038 | 33 | 35000 |
| Malonsäure, | | | | | |
| 1. Stufe | 0·16 | 270 | | 1·1 | |
| 2. Stufe | 0·00021 | 1·8 | | 8·6 | |
| Bernsteinsäure, | | | | | |
| 1. Stufe | 0·0067 | 29·5 | 0·00274 | 3·1 | 8540 |
| 2. Stufe | 0·00027 | 2·1 | 0·0012 | 7·8 | 1800 |

[1] Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *37* (1916), 486.

[2] J. J. A. Wijs, Zeitschr. f. physik. Chem., *11* (1893), 492, und *12* (1893), 514.

[3] H. Goldschmidt und F. Schofa, Ber. chem. Ges., *39* (1906), 1333, und Jul. Meyer, Beil. phys. Chem., *67* (1909), 257.

[4] O. Knobloch, Z. physik. Chem. Chem., *26* (1898), 68, und Jul. Meyer, loc. cit.

[5] M. H. Palomaa, Chem. Zentralbl. 19.II. 1930.

[6] Mittel aus den Messungen verschiedener Autoren.

[7] Jul. Meyer, Zeitsch. f. physik. Chemie, *56* (1906), 81.

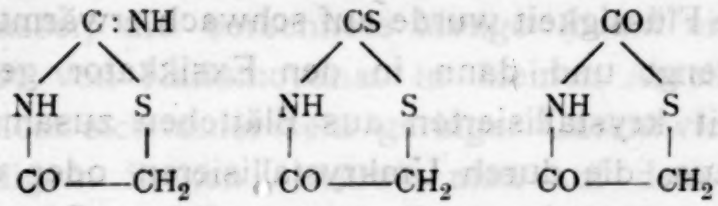
# Über eine neue Synthese der sogenannten Senfölessigsäure und des Phenylsenfölglykolids

Von

**Rudolf Andreasch**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1917)**

Die Abkömmlinge des Thiazols: das Isothiohydantoin, das Rhodanin und die Senfölessigsäure oder das Dioxythiazol:




zeigen in ihrem Verhalten und in ihren Umsetzungen viele Ähnlichkeiten miteinander. Alle drei Körper kondensieren sich mehr oder minder leicht mit Aldehyden und zerfallen bei der Hydrolyse durch Alkalien oder Säuren in Thioglykolsäure und Cyanamid oder Rhodanwasserstoff, beziehungsweise Cyansäure. Diese letzteren Reaktionen sind aber auch umkehrbar und können die genannten Körper unter passenden Versuchsbedingungen wieder aus ihren Spaltungsprodukten synthetisiert werden. Mindestens war dies bisher für das Thiohydantoin und das Rhodanin bekannt. So zeigte ich bereits im Jahre 1880, daß Cyanamid mit Thioglykolsäure leicht zu Thiohydantoin zusammentritt;[1] diese Reaktion wurde dann auch auf substituierte Cyanamide (Allyl- und Phenylcyanamid) ausgedehnt.[2]

---

[1] Monatshefte für Chemie, *1*, 442.

[2] Ibid., *2*, 775.

Ferner hat J. Freydl[1] unter meiner Leitung nachgewiesen, daß Rhodanwasserstoffsäure mit Thioglykolsäure zu der früher Rhodaninsäure, jetzt Rhodanin genannten Verbindung zusammentritt; ebenso gelang es mir mit Dr. A. Zipser[2] nachzuweisen, daß am Stickstoff substituierte Rhodanine aus Thioglykolsäure und den entsprechenden Senfölen zu erhalten sind. Für die Senfölessigsäure war wohl der leichte Zerfall in Thioglykolsäure und Cyansäure aufgefunden, eine Synthese aber aus diesen ihren Zerfallsprodukten ist, so weit mir bekannt, nicht versucht worden.

Es wurde deshalb der Versuch in folgender Weise ausgeführt. Es wurde Thioglykolsäure (3 *g*) in etwa 10 $cm^3$ Wasser gelöst, vorsichtig mit Kalilauge neutralisiert und die berechnete Menge von Kaliumcyanat (nebst einem kleinen Überschuß, im ganzen 4 *g*) eingetragen und nun langsam 50prozentige Essigsäure zutropfen gelassen. Dabei entwickelte sich wohl etwas Kohlendioxyd, aber nicht in beträchtlicher Menge, ein Beweis, daß die freigemachte Cyansäure zum größten Teil gebunden wurde. Die Flüssigkeit wurde auf schwach erwärmtem Wasserbad eingeengt und dann in den Exsikkator gestellt. Nach einiger Zeit krystallisierten aus Blättchen zusammengesetzte Warzen aus, die durch Umkrystallisieren oder dadurch gereinigt wurden, daß man ihre konzentrierte Lösung mit dem mehrfachen Volumen von Alkohol fällte. Nach dem Absaugen wurde ein schimmernder Krystallfilz erhalten, der unter dem Mikroskop langgestreckte, flache Nadeln mit beiderseitiger Zuspitzung erkennen ließ. Die Analyse erweist, daß das Kaliumsalz der Carbaminthioglykolsäure vorlag.

0·1544 *g* Substanz gaben 0·078 *g* $K_2SO_4$.

Berechnet für $C_3H_4KO_3NS$ K 22·58; gefunden 22·67.

Es wurde also zunächst nicht die erwartete Senfölessigsäure, sondern die um 1 Mol. Wasser reichere Carbaminthioglykolsäure erhalten, die sich nach dem Schema:

$$NH.CO + HS.CH_2.COOH = NH_2CO.S.CH_2.COOH$$

gebildet haben muß.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 82.

[2] Daselbst, *24*, 499.

Zum Vergleiche wurde aus reiner Carbaminothioglykolsäure das Kaliumsalz in der Weise dargestellt, daß eine konzentrierte Lösung der Säure mit der berechneten Menge Kaliumacetat, in wenig Wasser gelöst, versetzt, am Wasserbad eingeengt und zuletzt mit Alkohol gefällt wurde. Das erhaltene carbaminthioglykolsaure Kalium hat die gleichen Eigenschaften wie das vorerwähnte Salz und gab auch bei der Analyse die entsprechenden Werte. Noch mag erwähnt werden, daß Senfölessigsäure unter den gleichen Umständen kein Kaliumsalz gibt, also nicht imstande ist, die Essigsäure auszutreiben.

0·1864 *g* exsikkatortrockener Substanz gaben 0·0939 *g* $K_2SO_4$.

Berechnet für $C_3H_4KO_3NS$ K 22·57; gefunden 22·64.

Noch besser vollzieht sich die Synthese der Carbaminthioglykolsäure, wenn man die Thioglykolsäure mit etwa der einem Molekül entsprechenden Menge Eisessig mischt, etwas Wasser zusetzt und in das Gemisch, eventuell unter Kühlung mit Eiswasser, die berechnete Menge (nebst einem kleinen Überschuß) von Kaliumcyanat in kleinen Anteilen einträgt. Dasselbe löst sich unter sehr geringer Gasentwicklung; nach mehrstündigem Stehen erwärmt man auf dem Wasserbade und verfährt wie früher angegeben. Bei dieser Ausführung des Versuches hat man den Vorteil, in der Lösung nur die unbedingt notwendige Menge von Kaliumacetat zu haben, da die Neutralisierung der Thioglykolsäure entfällt.

Das erhaltene carbaminthioglykolsaure Kalium wurde in wenig Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Salzsäure versetzt, worauf nach einiger Zeit große Täfelchen von rhombischem Umriß auskrystallisierten. Die freie Säure schmolz mit einer aus Rhodanessigsäure dargestellten Carbaminthioglykolsäure am gleichen Thermometer bei 143°. Bei der Analyse wurden trotz des richtigen Schmelzpunktes keine gutstimmenden Zahlen erhalten, weshalb die Säure noch einige Male aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Dabei änderte die Säure ihr Aussehen und schmolz nun bereits bei 127° bis 128°; bei der Analyse wurden jetzt Zahlen erhalten, die nicht auf Carbaminthioglykolsäure, sondern auf das Anhydrid

derselben, die Senfölessigsäure, stimmten. Es ist also erstere Säure wohl unter dem Einfluß anhängender Salzsäure beim Umkrystallisieren in die letztere Säure übergegangen.

0·1555 *g* exsikkatortrockener Substanz gaben 0·174 *g* $CO_2$ und 0·0368 *g* $H_2O$. 0·169 *g* Substanz gaben 0·3375 *g* $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_3O_2NS$ C 30·74, H 2·58, S 27·39; gefunden C 30·55, H 2·65, S 37·44.

Die Ausbeute an carbaminthioglykolsaurem Kalium betrug in einem Falle gegen 70% der Theorie.

In einem weiteren Versuche wurde in ein Gemenge von Thioglykolsäure und Eisessig Kaliumcyanat in kleinen Anteilen eingetragen, dann schwach erwärmt, nun nach Ablauf der nicht sehr beträchtlichen Kohlendioxydentwicklung Benzaldehyd zugesetzt und einige Zeit zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde durch Wasser ein gelbes Öl gefällt, das beim Aufnehmen in Alkohol ein gelbliches Krystallpulver ungelöst ließ. Dieses wurde nun unter Verwendung von Tierkohle aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, wodurch fast weiße, feine Täfelchen erhalten wurden, die einen Schmelzpunkt von 242° zeigten. Es lag also das Kondensationsprodukt der Senfölessigsäure mit Benzaldehyd vor, das bereits auf anderem Wege früher erhalten worden war.[1] Die Ausbeute war bei dieser Art der Synthese aber gering, sie betrug nur etwa 10% der Theorie.

4·51 *mg* Substanz gaben 9·64 *mg* $CO_2$ und 1·45 *mg* $H_2O$.

Berechnet für $C_{10}H_7O_2NS$ C 58·49, H 3·44; gefunden C 58·30, H 3·59.[2]

Es wurde nun die Anlagerung von Phenylisocyanat an Thioglykolsäure versucht, um so zu einer phenylierten Senfölessigsäure, dem sogenannten Phenylsenfölglykolid von Lange und Liebermann[3] zu kommen. Zu diesem Zwecke wurden

---

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 75.

[2] Diese Analyse ist von Herrn Dr. C. Stieger nach dem Mikroverfahren von Prof. Pregl in dessen Laboratorium ausgeführt worden, wofür auch an dieser Stelle Dank gesagt werden soll.

[3] Ber. d. D. Chem. Ges., *12*, 597.

die äquimolekularen Mengen von Phenylisocyanat und Thioglykolsäure in wasserfreiem Äther gelöst und die Lösung in eine Eiskochsalzmischung gestellt, da eine heftige Einwirkung erwartet wurde. Dieses trat aber nicht ein; nach einiger Zeit hatte sich eine reichliche Krystallmasse abgeschieden, die abgesaugt wurde. Dieselbe war aber schwefelfrei und erwies sich nach dem Umkrystallisieren durch ihre Eigenschaften und den Schmelzpunkt von 245 bis 246° als Carbanilid, dessen Bildung aus Phenylisocyanat bekanntlich leicht bei Zutritt von Wasser erfolgt. Die ätherische Mutterlauge wurde nun einige Zeit am Rückflußkühler erwärmt. Beim Erkalten und Abdestillieren fiel ein weißes Krystallpulver aus, das anfangs aus Wasser, später aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es bildete darnach derbere, bis zu 0·5 *cm* lange, farblose Nadeln; beim Einengen der wässerigen Lösungen auf dem Wasserbade scheidet sich die Verbindung in charakteristischer Weise in Gestalt feinster, zu einem dünnen Filz verflochtener Nadeln besonders an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Die Analyse ergab, daß die gesuchte Verbindung, das Phenylsenfölglykolid, vorlag.

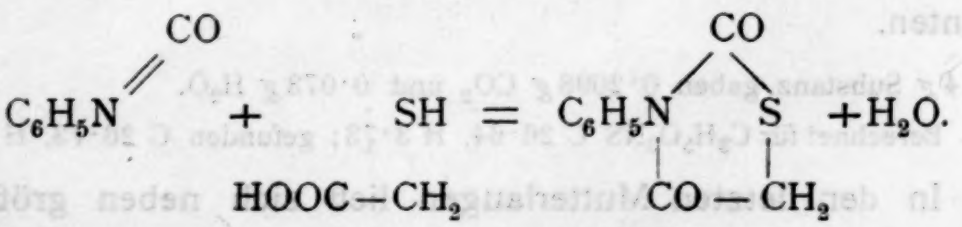
0·1777 *g* bei 95° getrockneter Substanz gaben 0·3656 *g* $CO_2$ und 0·0604 *g* $H_2O$.

0·228 *g* Substanz lieferten 15·1 $cm^3$ trockenen N bei 17° und 727·5 *mm* Barometerdruck.

Berechnet für $C_9H_7O_2NS$ C 55·93, H 3·65, N 7·25.

Gefunden C 56·10, H 3·80, N 7·30.

Es lagert sich mithin das Phenylisocyanat in der Tat an die Thioglykolsäure in der Weise an, daß unter Wasseraustritt Phenylsenfölglykolid entsteht, gemäß dem Schema:



Auch in der Art läßt sich die Synthese ausführen, daß man die Anlagerung des Isocyanats so vollzieht, wie es von E. Fischer für die β-Naphtalinsulfoverbindungen der

Aminosäuren vorgeschlagen worden ist.[1] Thioglykolsäure wird mit der berechneten Menge *n*-NaOH-Lauge neutralisiert, das Isocyanat für sich oder mit Äther verdünnt dazugegeben und die Mischung einige Zeit geschüttelt. Da sich Kohlensäure entwickelt, muß man von Zeit zu Zeit den Stopfen der Schüttelflasche lüften. Der erhaltene Krystallbrei wird abgesaugt; er besteht fast ganz aus Carbanilid, dem noch beigemengtes Phenylsenfölglykolid durch kochendes Wasser entzogen werden kann. Das Glykolid wird dann am besten aus den Mutterlaugen nach einigem Erwärmen am Rückflußkühler erhalten. Die Ausbeute betrug aber gewöhnlich nur 8 bis 10% der Theorie.

Eine weitere Identifizierung des Phenylsenfölglykolids erfolgte noch durch die Überführung in das jüngst beschriebene charakteristische Oxybenzalprodukt durch Erhitzen mit Salicylaldehyd in Eisessiglösung.

An dieser Stelle mag noch eine Beobachtung angeführt werden.

Ich habe vor einiger Zeit mitgeteilt,[2] daß die Umwandlung des Phenylisothiohydantoins in Phenylsenfölglykolid durch Kochen mit Salzsäure keineswegs glatt verläuft. Es entsteht wohl alsbald Phenylsenfölglykolid unter Bildung von Salmiak, doch ist die Ausbeute meist gering, da sich ein größerer Teil der Verbindung vollständig unter Bildung von Thioglykolsäure, die sich leicht in den Mutterlaugen nachweisen läßt, aufspaltet. Als eine größere Menge solcher Mutterlaugen eingeengt wurde, krystallisierten zuletzt größere Tafeln von rhombischem Umrisse in nicht unbeträchtlicher Menge aus, die leicht durch den Schmelzpunkt von 143° und die Analyse als Carbaminthioglykolsäure erkannt werden konnten.

0·214 *g* Substanz gaben 0·2098 *g* $CO_2$ und 0·073 *g* $H_2O$.

Berechnet für $C_3H_5O_3NS$ C 26·64, H 3·73; gefunden C 26·73, H 3·82.

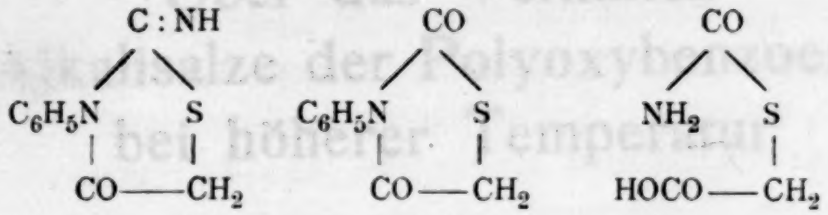
In den letzten Mutterlaugen ließ sich neben größeren Mengen von Salmiak leicht Anilinchlorhydrat nachweisen.

---

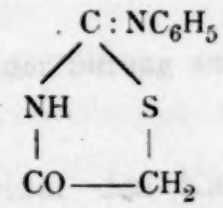
[1] Ber. d. D. chem. Ges., *35*, 3779.

[2] Monatshefte für Chemie, *38*.

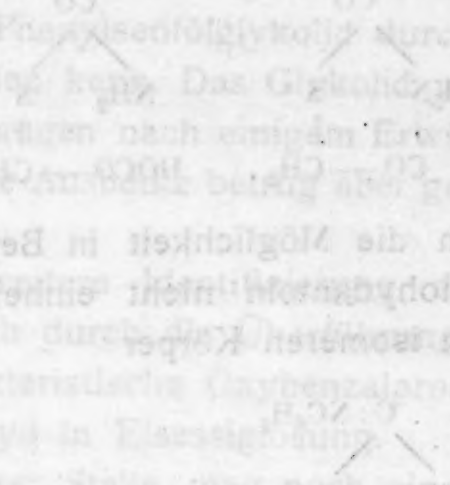
Es vollzieht sich also die Hydrolyse des Phenylthiohydantoins in zweifacher Weise: Einerseits, daß unter Bildung von Phenylsenfölglykolid die Iminogruppe austritt; andererseits, daß unter Aufspaltung des Ringes die Phenylaminogruppe als Anilin abgetrennt und Carbaminthioglykolsäure gebildet wird:




Es wäre freilich auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß das Phenylthiohydantoin nicht einheitlich sei, sondern zum Teil aus dem isomeren Körper




bestünde, bei welchem die Bildung der Carbaminthioglykolsäure leicht verständlich wäre; doch scheint mir zu dieser Annahme kein zwingender Grund vorzuliegen.



# Über das Verhalten der Alkalisalze der Polyoxybenzoesäuren bei höherer Temperatur

Von

**Danica Mrazek**

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Karl-Franzens-Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1917)

Wie bekannt, erleidet das Kaliumsalz der Salizylsäure in hoher Temperatur eine Umlagerung in *p*-oxybenzoesaures Kalium; wird jedoch Salizylsäure mit einem größeren Überschuß von Kaliumhydroxyd auf 250° erhitzt, so tritt keine Veränderung ein. Ähnlich verhält sich das Thalliumsalz, das sich oberhalb 300° teilweise in *p*-oxybenzoesaures Salz umlagert, wobei gleichzeitig etwas Oxyisophtalsäure[1] entsteht. Das Natriumsalz der Salizylsäure verhält sich anders, indem selbst bei 300° nur ein Übergang ins Dinatriumsalz, bei gleichzeitiger Abspaltung von Phenol und Kohlendioxyd, stattfindet. Ein Überschuß von Natriumhydroxyd wirkt auch hier schützend, indem bei Gegenwart von acht Molekeln Natriumhydroxyd fast kein Zerfall mehr eintritt. Lithiumsalizylat geht bei 300° in Dilithiumsalz über, ohne *p*-oxybenzoesaures Salz zu bilden. Die Salze der Erd- und Schwermetalle spalten bei höherer Temperatur Kohlendioxyd und Phenol ab, eine Umlagerung der Salizylsäure in *p*-Oxybenzoesäure findet bei ihnen nicht statt. Auch *p*-oxybenzoesaure Salze erleiden bei

[1] Das Erhitzen erfolgte bei den Salzen der Monooxybenzoesäure stets in einem Strome von Kohlendioxyd.

höherer Temperatur eine Umlagerung; so geht *p*-oxybenzoesaures Natrium beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 290° in salizylsaures Salz über. Oberhalb einer Temperatur von 300° findet Aufnahme von Kohlendioxyd unter Bildung mehrbasischer Säuren statt.

Über Veranlassung von Prof. Dr. von Hemmelmayr habe ich es nun unternommen, bei den Salzen der Polyoxybenzoesäuren zu untersuchen, ob bei ihnen Umlagerungen stattfinden oder nicht. Es hat sich dabei gezeigt, daß in keinem der untersuchten Fälle, weder bei den Dioxybenzoesäuren noch bei den Trioxybenzoesäuren eine solche Umwandlung festzustellen war. Hingegen fand schon bei Temperaturen unter 300° eine reichliche Abspaltung von Kohlendioxyd und des betreffenden Phenols statt. Die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds machte bei Dioxybenzoesäuren in der Regel etwa 15% des trockenen Salzes aus. Bei den Kaliumsalzen fand gleichzeitig eine teilweise Anlagerung des abgespaltenen Kohlendioxyds unter Bildung von Dioxyphtalsäuren statt. Dies war der Fall beim protocatechusauren Kalium und beim β-resorcylsauren Kalium.

Die Kaliumsalze der Trioxybenzoesäuren verhielten sich ähnlich. Auch hier wurde Kohlendioxyd in größerer Menge abgespalten nebst dem betreffenden Phenol und in einzelnen Fällen, wie bei gallussaurem Kalium, konnte die Bildung von Trioxyphtalsäure nachgewiesen werden. Um den Unterschied im Verhalten der Salze der verschiedenen Alkalimetalle festzustellen, wurde von der β-Resorcylsäure auch das Natrium und Lithiumsalz untersucht. Beim Natriumsalz wurde zwar Abspaltung von Kohlendioxyd und Resorcin festgestellt, doch konnte die Bildung einer Dioxyphtalsäure nur in geringen Spuren nachgewiesen werden. Dieses Salz lieferte überdies eine größere Menge einer amorphen Substanz mit Säurecharakter, doch war jedenfalls eine weitgehende Veränderung eingetreten. Eine vorgenommene Analyse deutete auf eine Kondensation unter Wasserabspaltung hin. Das Lithiumsalz verhielt sich dem Kaliumsalz ähnlicher; hier konnte die Bildung einer Dioxyphtalsäure in etwas größerer Menge nachgewiesen werden.

## Experimenteller Teil.

Als Erhitzungsgefäß diente bei der Durchführung der Versuche eine weite Glasröhre, die in einem Lampenzylinder steckte; letzterer wurde als Luftbad verwendet. Das Erhitzen erfolgte durch eine Reihe kleiner Flämmchen, die aus einem röhrenförmigen Aufsatze eines Bunsenbrenners brannten. Um die Temperatur feststellen zu können, war im Lampenzylinder ein Thermometer untergebracht, das sich knapp an das innere Rohr anlegte und bis zur Mitte des Porzellanschiffchens, in dem sich die Substanz befand, reichte. Während des Erhitzens wurde ein durch Kalilauge von Kohlendioxyd befreiter Wasserstoffstrom durchgeleitet, der nach dem Durchgange durch das innere Rohr sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet wurde und schließlich durch ein gewogenes Natronkalkrohr strich. Die Gewichtszunahme des letzteren zeigte die beim Erhitzen abgegebene Menge von Kohlendioxyd an. Nach Beendigung des Erhitzens wurde im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und das entstandene Sublimat sowie der Inhalt des Schiffchens untersucht.

### *a)* β-Resorcylsäure.

#### α) Monokaliumsalz.

$9 \cdot 3\,g$ bei 110° getrocknetes Kaliumsalz wurden im Schiffchen $6^1/_2$ Stunden im Wasserstoffstrom auf 200° erhitzt. Es entstand ein aus glänzenden Kristallen bestehendes Sublimat sowie etwas eines rötlichen Öles, das nicht weiter untersucht wurde. Gleichzeitig entwichen $1 \cdot 4\,g$ Kohlendioxyd, entsprechend 15% des trockenen Salzes. Das Sublimat konnte leicht als Resorcin erkannt werden.

Der Rückstand im Schiffchen wurde in Wasser verteilt und hierauf Säure zugesetzt. Hierbei blieb ein unlöslicher Rückstand α, der abfiltriert wurde. Das Filtrat von α wurde mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert. Man erhielt so farblose Kristalle, die den Schmelzpunkt und die Eisenreaktion der β-Resorcylsäure zeigten.

Der Rückstand α stellte ein feines gelbes Pulver neben harzigen Klümpchen vor. Beide Anteile wurden so gut als möglich mechanisch getrennt und dann gesondert weiter verarbeitet. Das gelbe Pulver gibt mit heißem Alkohol eine Lösung, aus der nach Zugabe von etwas Wasser beim Erkalten prächtig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 275° und intensiv roter Eisenreaktion ausfallen. Eine Analyse der noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisierten Substanz lieferte folgende Werte:

0·1405 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·042 *g* $H_2O$ und 0·2532 *g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 3·3, C 49·1; $C_8H_6O_6$; ber.: H 3·1, C 48·5

Es war demnach α-Resodikarbonsäure entstanden.

Die harzartige Ausscheidung konnte durch Behandeln mit kalter Sodalösung in zwei Anteile zerlegt werden, wovon der eine, in Soda lösliche, aus α-Resodikarbonsäure, der andere, darin unlösliche, aus einem pechartigen Harz bestand, das nicht weiter untersucht wurde.

Anmerkung: Wurde beim Kaliumsalz bei Gegenwart eines Überschusses von Kaliumhydroxyd (3 Moleküle Kaliumhydroxyd auf 1 Molekül Säure) gearbeitet, so fand eine sehr geringe Abspaltung von Kohlendioxyd statt. Doch war auch in diesem Falle eine weitgehende Zersetzung unter Bildung vorwiegend harziger Produkte vor sich gegangen; α-Resodikarbonsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

### β) Mononatriumsalz.

8 *g* β-resorcylsaures Natrium wurden 8 Stunden auf etwa 200° erhitzt, wobei 1·02 *g* Kohlendioxyd, entsprechend 13% des trockenen Salzes entwichen. Gleichzeitig trat ein kristallisiertes Sublimat auf, das als Resorcin erkannt wurde. Der rotbraune Rückstand im Schiffchen wurde mit Wasser übergossen und hierauf Salzsäure zugefügt; hierdurch kam eine harzartige Ausscheidung *B* zustande, die abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat hiervon konnte durch Äther unveränderte β-Resorcylsäure (festgestellt durch Schmelzpunkt und Eisen-

reaktion) und α-Resodikarbonsäure (durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion identifiziert) gewonnen werden, letztere in sehr geringer Ausbeute. Die harzige Ausscheidung *B* wurde mehrmals durch Lösen in Natriumkarbonat und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Sie konnte nur im amorphen Zustande erhalten werden. Eine Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0·2000*g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·0966*g* $H_2O$ und 0·5120*g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 5·45, C 69·82; $C_{12}H_{10}O_3$; ber.: H 5·0, C 71·3.

Bei einem zweiten Versuche wurden bei siebenstündigem Erhitzen auf 200° gegen 16 % Kohlendioxyd abgegeben (vermutlich war der Wasserstoffstrom rascher); die Analyse des harzigen Produktes lieferte in diesem Falle:

0·3375*g* bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·1629*g* $H_2O$ und 0·8734*g* $CO_2$.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 5·3, C 70·6; $C_{12}H_{10}O_3$; ber.: H 5·0, C 71·3.

Wenn nun auch nicht gerade die Verbindung $C_{12}H_{10}O_3$ entstanden ist, so ist doch durch diese Formel angedeutet, in welcher Richtung die Zersetzung der β-Resorcylsäure vor sich gegangen ist, indem außer der Abspaltung von Kohlendioxyd gleichzeitig eine Anhydrisierung stattgefunden haben muß.

### γ) Monolithiumsalz.

4 *g* β-resorcylsaures Lithium verloren bei zwölfstündigem Erhitzen auf 200° gegen 13 % Kohlendioxyd und gaben dabei gleichzeitig ein Sublimat von Resorcin. Der Rückstand lieferte bei der Behandlung mit Wasser und Salzsäure eine harzartige braune Ausscheidung. Im Filtrate hiervon konnte β-Resorcylsäure und α-Resodikarbonsäure (durch Schmelzpunkt und Eisenreaktion festgestellt) nachgewiesen werden. Die Analyse der braunen Ausscheidung, die durch Lösen in Sodalösung und Fällen mit Salzsäure gereinigt worden war, ergab nach Mitteilung des Herrn Dr. Lieb:

4·450 *mg* Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 2·24 *mg* $H_2O$ und 11·11 *mg* $CO_2$ nebst einer Spur Asche.

In 100 Teilen:

Gefunden: H 5·63, C 68·09.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß auch hier eine weitergehende Zersetzung, und zwar, wie der hohe Kohlenstoffgehalt andeutet, ein Zerfall unter Abspaltung von Sauerstoff (der Hauptsache nach wohl in Form von Kohlendioxyd) stattgefunden hat.

### *b)* α-Resorcylsäure (Kaliumsalz).

2·1 *g* Kaliumsalz wurden zunächst 3 Stunden auf 200° erhitzt, wobei 0·0078 *g* Kohlendioxyd, entsprechend 0·37% der trockenen Substanz, abgespalten wurden und eine Spur Resorcin. Hiernach noch einmal 3 Stunden auf 330° erhitzt, entwichen noch 0·0024 *g* $CO_2$. Im ganzen hatten also 2·09 *g* Salz nur 0·0102 *g* Kohlendioxyd, entsprechend 0·5% des trockenen Salzes, verloren. Der in der üblichen Weise mit Wasser und Säure behandelte Rückstand wurde von einer Ausscheidung *w* filtriert, die sich bei der Untersuchung als unveränderte α-Resorcylsäure erwies. Ebenso konnte im Filtrat nur α-Resorcylsäure nachgewiesen werden, deren Schmelzpunkt bei 235° gefunden wurde. Es war also keine Dioxyphtalsäure entstanden.

Anmerkung: Ein in analoger Weise unternommener Versuch mit dreibasischem Kaliumsalz zeigte, daß dieses auch bei einer Temperatur von 340° noch keinerlei Veränderung erlitten hatte.

### *c)* Protocatechusäure (Kaliumsalz).

5 *g* bei 110° getrocknetes Kaliumsalz wurden im Wasserstoffstrom 5 Stunden auf etwa 300° erhitzt. Sie spalteten Brenzkatechin (durch Schmelzpunkt und Eisenchloridfärbung identifiziert), das in farblosen Kristallen sublimierte, und 0·8541 *g* $CO_2$, entsprechend 17% des trockenen Salzes, ab. Der Rückstand wurde nach dem Behandeln mit Wasser und Säure von einer schwarzen, harzigen Ausscheidung, die nicht

weiter untersucht wurde, filtriert. Aus dem mit Äther ausgeschüttelten Filtrat erhielt man nach dem Verdunsten desselben ein feines, weißes Pulver, das aus heißem Wasser umkristallisiert, mit Eisenchlorid Blaufärbung (mit einem Stich ins Violette) gab und bei 290° seinen Schmelzpunkt hatte. Es war also Brenzkatechindikarbonsäure entstanden.

Das Natriumsalz zeigte, auch nach dem Erhitzen auf eine Temperatur von 300°, außer einem minimalen Verluste an Kohlendioxyd und einem weißen kristallinischen Sublimat, das als Brenzkatechin nachgewiesen werden konnte, keine Veränderung. Der Rückstand, der in der üblichen Weise behandelt wurde, war unveränderte Protocatechusäure.

*d)* **Gentisinsäure (Kaliumsalz).**

8·8 *g* gentisinsaures Kalium 6 Stunden auf ungefähr 200° im Wasserstoffstom erhitzt, verloren 0·68 *g* Kohlendioxyd, die etwa 8 % des trockenen Salzes entsprechen. Nebstbei konnte das in prachtvollen weißen Kristallen an den Gefäßwandungen haftende Subiimat als Hydrochinon festgestellt werden. Das Erhitzungsprodukt wurde in Wasser verteilt, mit Salzsäure angesäuert und von einem dunkelbraunen, gallertigen Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde, abfiltriert. Aus dem mit Äther ausgeschüttelten Filtrat wurde Gentisinsäure zurückerhalten. Dioxyphtalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

*e)* **Gallussäure (Kaliumsalz).**

Im Wasserstoffstrome wurden 7·8 *g* des Salzes 8 Stunden auf etwa 200° erhitzt. Sie gaben dabei 0·87 *g* Kohlendioxyd, die rund 11 % des trockenen Salzes ausmachten, ab. Das weiße, kristallinische Sublimat war Pyrogallol. Die im Schiffchen zurückgebliebene Substanz wurde in der analogen Weise wie in den vorhergehenden Fällen mit Wasser und Säure behandelt und von einer ungelöst gebliebenen schwarzbraunen Ausscheidung filtriert. Das ausgeätherte Filtrat wurde vom Äther abgedampft und der so erhaltene Rückstand zweimal aus heißem Wasser, schließlich unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Eine vorgenommene Analyse der feinen, weißlichen Nadeln ergab nach Mitteilung des Herrn Dr. Lieb:

4·160 *mg* bei 110° getrocknete Substanz gaben 6·84 *mg* $CO_2$, 1·27 *mg* $H_2O$ und eine Spur Asche.

In 100 Teilen:

Gefunden: C 44·8, H 3·4; $C_8H_6O_7$; ber.: C 44·9, H 2·8.

Demnach war also Trioxyphtalsäure entstanden.

### *f)* Pyrogallolkarbonsäure (Kaliumsalz).

6·3 *g* pyrogallolkarbonsaures Kalium 5 Stunden auf 205° erhitzt, verloren 0·834 *g* Kohlendioxyd, bei weiterem dreistündigen Erhitzen auf 300° entwichen noch 0·23 *g* $CO_2$. Also spalteten 6·31 *g* Salz im ganzen 1·07 *g* Kohlendioxyd, das sind 17% der Trockensubstanz, ab. Der Rückstand wurde in der gleichen Weise wie früher untersucht. Man erhielt dabei eine Säure vom Schmelzpunkt 217°. Die Analyse (Dr. Lieb) ergab:

5·124 *mg* bei 110° getrocknete Substanz gaben 9·23 *mg* $CO_2$ und 1·56 *mg* $H_2O$.

In 100 Teilen:

Gefunden: C 49·1, H 3·41; $C_7H_6O_5$; ber.: C 49·4, H 3·5.

Es lag demnach Pyrogallolkarbonsäure vor. In diesem Falle konnte also keine teilweise Anlagerung von Kohlendioxyd nachgewiesen werden.

# Über Siedepunktsbestimmung im Kapillarröhrchen

Von

Friedrich Emich

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1917.)

Gewiß hat schon mancher Chemiker den Wunsch nach einer Siedepunktsbestimmungsmethode empfunden, die dem gebräuchlichen Verfahren der Schmelzpunktsermittlung im Kapillarröhrchen an Einfachheit der Ausführung und an Materialökonomie gleichkommen würde; diesem Wunsche zu entsprechen, ist der Zweck der vorliegenden kleinen Mitteilung.

Vorausgeschickt sei, daß es, wie bekannt,[1] verschiedene Methoden gibt, die die Bestimmung des Siedepunktes an kleinen Substanzmengen gestatten. Unter diesen Methoden dürfte die von Schleiermacher-Jones[2] angegebene wohl die beste sein, bei der man an einem Tröpfchen der Substanz feststellt, bei welcher Temperatur die Tension einen bestimmten Betrag, z. B. den einer Atmosphäre, erreicht. Ich habe diesen Gedanken gleichfalls verwertet, habe aber das Barometer weggelassen, die Substanzmenge vermindert, das Röhrchen verkleinert und aufrecht gestellt, so daß nun äußerlich wohl kaum mehr eine

---

[1] Vgl. etwa Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, III. Aufl., p. 122, 130.

[2] B. *24*, 944 und *24*, 2251 (1891).

Ähnlichkeit mit dem Verfahren von Schleiermacher und Jones besteht.

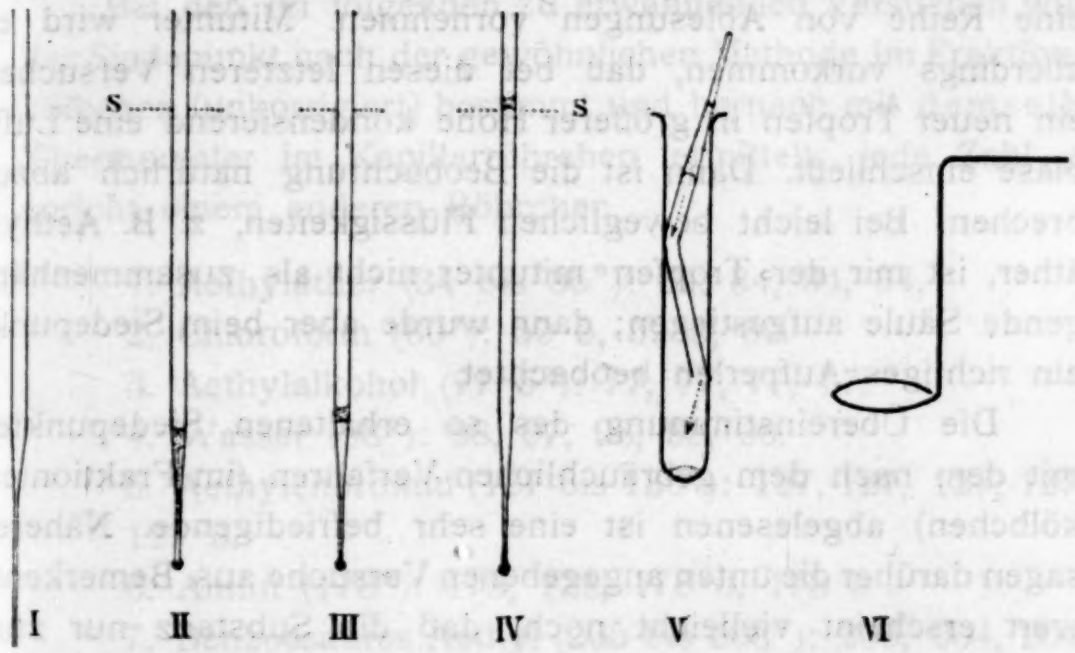
Bei der neuen Arbeitsweise beschickt man eine Glaskapillare mit dem Flüssigkeitströpfchen und erwärmt sie in einem Bade wie bei einer Schmelzpunktsbestimmung. Sorgt man nach Schleiermacher dafür, daß sich im untersten Teil des Röhrchens von Anfang an eine winzige Gasblase befindet, so gibt diese beim Siedepunkt Anlaß zur Bildung einer Dampfblase, die das Röhrchen so weit erfüllt, als es im Bade steckt. Die Einzelheiten der Ausführung sind die folgenden:

Verfahren. Aus einem gut gereinigten Biegerohr stellt man durch wiederholtes Ausziehen ein Röhrchen I (Fig. 1) her, das 7 bis 8 *cm* lang ist und bei einem äußeren Durchmesser von 0·6 bis 1·2 *mm* eine Wandstärke von etwa 0·1 *mm* besitzt. Es ist beiderseits offen und das eine Ende ist zu einer recht feinen (siehe unten) und etwa 2 *cm* langen Spitze verengt. Taucht man diese in einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, so steigt sie langsam auf, u. zw. wird es je nach der Zähigkeit eine halbe Minute bis mehrere Minuten dauern, bis die erforderliche Substanzmenge von rund einem halben Kubikmillimeter eingetreten ist und den verjüngten (kegelförmigen) Teil angefüllt hat. Hierauf wird das Ende der kapillaren Spitze durch Ausziehen oder auch wohl durch bloße Berührung mit einem Flämmchen zugeschmolzen. (Der winzige Verlust, den man dabei durch Verspritzen erleidet, kommt nicht in Betracht.) Durch diese Art des Zuschmelzens erreicht man, daß sich in der Spitze der Kapillare ein Gasbläschen gebildet hat, das wesentlich wohl aus Zersetzungsprodukten der (organischen) Substanz besteht, oft aber auch eingesogene Luft enthalten dürfte. Das so beschickte »Siederöhrchen« ist unter II abgebildet.

Auf das eben erwähnte Bläschen ist zu achten, denn seine Gegenwart ist wesentlich für das Gelingen des Versuchs. Wesentlich ist aber auch, daß das Volumen des Bläschens verschwindend klein sei gegenüber dem Volumen der später entstehenden Dampfblase. Für die schon angegebenen Dimensionen und für eine Weite der kapillaren Spitze von 0·05

bis 0·1 *mm* hat sich eine Länge des Bläschens von etwa einem Millimeter als entsprechend erwiesen. Natürlich kann es auch kürzer und dafür dicker sein. Nach unten zu kann ich kaum eine Grenze angeben, wenigstens haben sich runde Bläschen von etwa 0·1 *mm* Durchmesser noch als völlig ausreichend gezeigt.

Ist das Bläschen zu groß ausgefallen, so kann man sich unter Umständen wohl durch Zentrifugieren des Röhrchens helfen, indem man so einen Teil der Gasmasse entfernt. Gewöhnlich wird sie aber dabei ganz verschwinden und es ist einfacher, wenn man ein neues Röhrchen beschickt. Um dabei möglichst wenig Substanz zu verlieren, wird das mißlungene Röhrchen abgeschnitten und stumpf umgebogen; hierauf bringt man es, vgl. Abbildung V,




in ein kleines Proberöhrchen und schleudert den Tropfen mittels der Zentrifuge[1] in dasselbe; nun kann er neuerdings mittels eines Röhrchens aufgesogen werden usw.

Die angegebenen Größenverhältnisse habe ich meist mittels eines Mikroskops mit schwacher Vergrößerung überprüft, wobei das Röhrchen passend auf eine auf Glas geätzte Halbmillimeterteilung[2] gelegt wurde; man kann aber auch eine gute Lupe und einen feineren Millimetermaßstab benutzen.

Das vorbereitete Siederöhrchen wird nach Art eines Schmelzpunktsröhrchens, also z. B. mittels Speichels an ein

---

[1] Vgl. mein Lehrbuch der Mikrochemie (Wiesbaden 1911), p. 49 ff und Z. anal. Ch., *54*, 494 (1915).

[2] Derlei Glasmaßstäbe sind von der Größe eines Objektträgers und können von den optischen Firmen bezogen werden.

Thermometer geklebt und in das Bad eingesenkt, in dem die Heizflüssigkeit mindestens 4 bis 5 *cm* hoch steht.[1] Als Rührer dient ein Glasröhrchen von der bekannten Form (Skizze VI). Zuerst kann rasch erhitzt werden; sobald sich aber das Bläschen stark vergrößert (vgl. Skizze III) und der Tropfen unruhig zu werden beginnt, erhitzt man langsam und rührt fleißig. Der Tropfen hebt sich, endlich steigt er bis zum Spiegel SS der Badflüssigkeit und damit ist der Siedepunkt erreicht. Oft kann man hernach durch Abkühlenlassen den Tropfen zum Fallen, durch neuerliches Erhitzen wieder zum Steigen bringen und so an einem und demselben Röhrchen eine Reihe von Ablesungen vornehmen. Mitunter wird es allerdings vorkommen, daß bei diesen letzteren Versuchen ein neuer Tropfen in größerer Höhe kondensierend eine Luftblase einschließt. Dann ist die Beobachtung natürlich abzubrechen. Bei leicht beweglichen Flüssigkeiten, z. B. Aethyläther, ist mir der Tropfen mitunter nicht als zusammenhängende Säule aufgestiegen; dann wurde aber beim Siedepunkt ein richtiges Aufperlen beobachtet.

Die Übereinstimmung des so erhaltenen Siedepunktes mit dem nach dem gebräuchlichen Verfahren (im Fraktionierkölbchen) abgelesenen ist eine sehr befriedigende. Näheres sagen darüber die unten angegebenen Versuche aus. Bemerkenswert erscheint vielleicht noch, daß die Substanz nur zum kleinen Teil verloren geht, da man sie aus dem Röhrchen leicht herauszentrifugieren kann.

Eine Schmelzpunktsbestimmung kann mit der Siedepunktsbestimmung vereinigt werden, doch ist es in diesem Falle notwendig, die geschmolzene Substanz in das Siederöhrchen einzufüllen (und nicht etwa das Pulver, das zu große Luftblasen bilden würde). Damit das Zuschmelzen der kapillaren Spitze in diesem Fall leicht gelingt, ist das Rohrende während der gedachten Manipulation bis über den Schmelzpunkt zu erwärmen, am einfachsten wohl, indem man es mittels eines heißen Blechs unterstützt.

[1] Anfangs habe ich mich des Johannes Thiele'schen Gefäßes bedient. Es ist aber für den vorliegenden Fall nicht zu empfehlen, da die Temperatur der Badflüssigkeit in verschiedenen Höhen verschieden ist.

Mit der oben angegebenen Menge von einem halben Kubikmillimeter (oder fast stets einem halben Milligramm) wird man leicht auskommen; besitzt man genügend Substanz, so mögen wohl auch 1—2 Milligramm verwendet werden, ich habe aber wiederholt auch Bestimmungen mit rund einem Zehntelmilligramm ausgeführt. Wo es sich um Identitätsbestimmungen handelt, kann das Miterhitzen eines Vergleichsröhrchens, das mit der bekannten Substanz beschickt ist, empfehlenswert sein.

**Belegbestimmungen.**

Bei den im folgenden zu erwähnenden Versuchen wurde der Siedepunkt nach der gewöhnlichen Methode im Fraktionierkölbchen (unkorrigiert) bestimmt und hernach mit demselben Thermometer im Kapillarröhrchen ermittelt; jede Zahl entspricht einem anderen Röhrchen.

1. Aethyläther (34 bis 35°): 34, 34, 34, 34.
2. Chloroform (60°): 59·5, 59·5, 59.
3. Aethylalkohol (77·5°): 77, 77, 77, 77.
4. Wasser (98°): 98, 97, 98, 98, 98.
5. Aethylenbromid (127 bis 130°): 127, 127, 127, 127·5, 127·5.
6. Anilin (178°): 178, 178, 178·5, 178·5[1].
7. Benzoesaures Aethyl (205 bis 208°): 205, 204, 204·5.
9. Diphenyl (246 bis 247°): 245, 245.
10. Quecksilber[2] (349°): 348.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß die Bestimmungsmethode, die hier geschildert wurde, noch gewisse Nachteile besitzt: erstens gibt sie nicht über den Verlauf, sondern nur über den Beginn des Siedens Aufschluß, kann daher zweitens zunächst nur für reine Substanzen verwertet werden, und drittens ist sie nur bei gewöhnlichem Druck ausführbar. Ich hoffe aber, daß es möglich sein wird, diese Mängel noch teilweise zu beheben.

[1] Über Ätzkali getrocknet; gewöhnliches reines Anilin ergab 174°.

[2] Badflüssigkeit: Vaselin.

# Über zwei neue Basen aus dem Steinkohlenteer

Von

**Alfred Eckert und Sophie Loria**

**Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1917)**

Nach den Untersuchungen von Hans Meyer und Alice Hofmann[1] ist es als außerordentlich unwahrscheinlich anzusehen, daß bei der hohen Temperatur der Teerdestillation mehr als Spuren von höher alkylierten zyklischen Verbindungen der Zersetzung entgehen sollten.

Tatsächlich sind die Angaben über das Vorkommen von solchen Derivaten im Teer sehr spärlich;[2] immerhin sind, speziell unter den basischen Teerbestandteilen, einzelne als Äthylderivate angesehen worden.

Das Material, in dem sich diese alkylierten Pyridinderivate befunden haben sollen, das sogenannte Tieröl, ist nun freilich gegenwärtig nicht mehr zugänglich. Da sich aber in der Zusammensetzung des Tier- und des Teeröls in bezug auf den Gehalt an Pyridinbasen eine sehr weitgehende Übereinstimmung zeigt, ist anzunehmen, daß sich in den entsprechenden Fraktionen des basischen Teeröls die gleichen Stoffe auffinden lassen müßten wie im Tieröl.

Wir haben es daher unternommen, die Kollidinfraktion des Steinkohlenteers nach äthylierten Basen zu durchforschen,

---

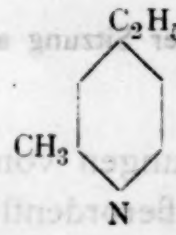
[1] Monatsh., *37*, 681 (1916).

[2] Darauf soll nächstens noch näher eingegangen werden. Hans Meyer.

nachdem Lunge und Rosenberg[1] gezeigt haben, daß in der Lutidinfraktion keine derartigen Basen sich finden, speziell das von Oechsner de Coninck[2] angeführte γ-Äthylpyridin als αγ-Dimethylpyridin erkannt wurde, und auch die sorgfältigen Untersuchungen von Ahrens[3] über die bis 170 siedenden Fraktionen keine Äthylpyridine zutage gefördert hatten.

Nach den Angaben von Weidel und Pick[4] soll ein Methyläthylpyridin im Tieröl vorhanden sein. Für diese Base mußte, dem Ausfall der Oxydation entsprechend, die Lutidinsäure lieferte, eine α- und die γ-Stellung als Ort der Seitenketten angenommen werden.

Ein derartiges Kollidin ist schon von Schultz[5] synthetisch dargestellt worden. Es hat die Formel




und besitzt andere Eigenschaften als die Base von Weidel und Pick. Letztere müßte dementsprechend als α-Äthyl-γ-Methylpyridin angesprochen werden.

Wir haben zunächst die Versuche von Schultz wiederholt und seine Angaben im allgemeinen bestätigen können. Daß die Base von Schultz nicht ganz rein war und auch nicht ganz rein sein konnte, weil sie nur durch fraktionierte Destillation von dem isomeren α-Methyl-α'-Äthylpyridin getrennt worden war, hat schon Ladenburg[6] betont.

Die Eigenschaften des γ-Äthyl-α-Methylpyridins sind:

| | Nach Schultz: | Nach unseren Beobachtungen: |
|---|---|---|
| Siedepunkt ..... | 169—174° | 177—179° (751 *mm*) |
| Chloroplatinat... | rotgelbe Tafeln, Smp. 190° | gelbe Würfel, Smp. 203° |
| Pikrat ..... | — | Smp. 141—142° |

---

[1] B., *20*, 136 (1887).
[2] Bull., *42*, 252 (1887).
[3] B., *28*, 796 (1895); B., *29*, 2996 (1896); B., *37*, 2062 (1904).
[4] Monatsh., *5*, 656 (1884).
[5] Dissert. Kiel, 1888; B., *20*, 2720.
[6] Ann., *247*, 46 (1889).

Für α-Äthyl-α′-Methylpyridin

| | fand Schultz: | Wir beobachteten: |
|---|---|---|
| Siedepunkt | 158—163° | 160° (747 *mm*) |
| Chloroplatinat | Sm. 173—174° | 188—190° (unter Zers.) |
| Zinnchloriddoppelsalz | — | 206—207° |

Um nun die erwartete Identität der Base von Weidel und Pick mit γ-Methyl-α-Äthylpyridin zu erweisen, haben wir letztere Substanz nach der Ladenburg'schen Methode synthetisch aus reinem γ-Pikolin und Jodäthyl dargestellt.

| | Wir beobachteten: | Weidel und Pick geben an |
|---|---|---|
| Siedepunkt | 173—175° (748 *mm*) | 178·7° (760 *mm*) |
| Chloroplatinat | Smp. 239° | ölige Tropfen, die zu einem gelben Firnis eintrocknen |
| Pikrat | 115—116° | — |
| Quecksilberchlorid-doppelsalz | Smp. 94—96° | ölig |

Da Weidel und Pick kein einziges Salz oder Doppelsalz ihrer Base krystallisiert erhalten konnten, während unsere Base sehr gut krystallisierende Derivate gibt (Quecksilbersalz: schöne Nadeln; Pikrat: lange Nadeln; Chloroplatinat: hübsche Krystalle), darf wohl mit Sicherheit behauptet werden, daß die früheren Forscher ein Gemisch in Händen hatten, das augenscheinlich im wesentlichen aus Trimethylpyridinen bestand.

Aus einer Verunreinigung mit αγα′-Trimethylpyridin dürfte die in unbefriedigender Menge — neben viel verbrannter Substanz — bei der Oxydation erhaltene Lutidinsäure gestammt haben.

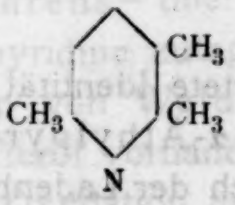
Wir haben ganz ähnliche Erfahrungen gemacht, als wir eine unvollständig gereinigte Basenfraktion vom Siedepunkt des Weidel'schen Gemisches mit Permanganatlösung behandelten.

Unser synthetisches γ-Methyl-α-Äthylpyridin ergab in guter Ausbeute eine Lutidinsäure, die schon als Rohprodukt um 6° höher (bei 225°) schmolz als das gereinigte Oxydationsprodukt von Weidel und Pick (219°).

Sonach ist bisher der Nachweis des Vorkommens äthylierter Pyridinbasen im Teer nicht erbracht worden und auch

wir haben, wie gleich gesagt werden soll, keine derartigen Basen aufgefunden.

Dagegen ist es uns gelungen, zwei neue Pyridinderivate der Kollidinreihe aus dem Teer zu isolieren, und zwar das $\alpha\beta\alpha'$-Trimethylpyridin




das noch nicht beschrieben ist, und das $\alpha\beta\gamma$-Trimethylpyridin, das, wenn auch nicht in ganz reiner Form, von Guareschi[1] auf synthetischem Wege erhalten worden war.

Außerdem enthielt die von uns untersuchte Kollidinfraktion symmetrisches Trimethylpyridin, $\beta\beta'$-Dimethylpyridin und sehr kleine Mengen eines Kollidins vom Siedepunkte 165 bis 168° und einer Base, deren Pikrat bei 114 bis 116° schmilzt.

Da dies nahezu der Schmelzpunkt (115 bis 116°) des $\gamma$-Methyl-$\alpha$-Äthylpyridinpikrats ist, lag es nahe, an das Vorliegen dieser Base zu denken. Der Habitus der Krystalle der beiden Pikrate war indessen ganz verschieden und — was entscheidend ist — der Mischungsschmelzpunkt zeigte eine sehr starke Depression.

Zur näheren Untersuchung war die Menge des Pikrats zu klein.

## Experimenteller Teil.

### $\alpha$-Methyl-$\alpha'$-Äthylpyridin und $\alpha$-Methyl-$\gamma$-Äthylpyridin.

Je 8 *g* $\alpha$-Pikolin und 14 *g* Äthyljodid wurden $1^1/_2$ Stunden auf 280 bis 300° erhitzt. Auf solche Weise wurden zirka 200 *g* $\alpha$-Pikolin verarbeitet. Das tiefbraunschwarz gefärbte, klebrige Reaktionsprodukt wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt und vom Harz abfiltriert. Das Filtrat wurde so lange ausgeäthert, bis es ganz durchsichtig und klar war. Die wässerige Schicht wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und

[1] Atti Acc. d. Sc. di Torino, 35 (1900).

mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und ausgeäthert, der Äther abdestilliert und die freien Basen sorgfältig fraktioniert. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden folgende Anteile gewonnen: 140 bis 165°, 165 bis 180° und 190 bis 210°.

### Fraktion von 140 bis 165°.

Die Fraktion 140 bis 165° sollte das α-Methyl-α′-Äthylpyridin enthalten. Zur Isolierung desselben wurde diese Fraktion in Salzsäure gelöst und die berechnete Menge salzsaure Stannichloridlösung zugesetzt. Es fällt schon in verdünnter Lösung ein weißer Niederschlag, dessen Menge durch Eindampfen und Auskrystallisierenlassen bedeutend vermehrt wurde. Das Salz krystallisiert in schönen, kleinen Rhomboedern und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 206 bis 207°.

Die durch Zerlegung dieses Salzes mit Kalilauge und in üblicher Weise abgeschiedene und getrocknete Base siedete genau bei 160° (747 *mm*). Dieser Siedepunkt stimmt mit dem von Löffler und Thiel[1] (160 bis 161·5°) und von Schultz[2] (158 bis 163°) für α-Methyl-α′-Äthylpyridin erhaltenen überein. Das Platindoppelsalz krystallisiert in gelben Krystallen, die bei 188 bis 190° unter Zersetzung schmelzen (173 bis 174° Schultz).

### Fraktion 165 bis 180°.

Die Mutterlauge des oben beschriebenen Zinnsalzes wurde zerlegt und die Base mit der Fraktion 165 bis 180° vereinigt. Zunächst wurde versucht, durch eine sorgfältige fraktionierte Destillation das α-Methyl-γ-Äthylpyridin aus dieser Fraktion rein darzustellen. Diese Versuche führten aber nicht zum Ziele. Desgleichen mißlangen Versuche, die Reinigung mittels der Quecksilbersalze durchzuführen, da diese nur ölig erhalten werden konnten; besser ging die Reindarstellung mit Hilfe des Pikrates, am schnellsten führt jedoch die Reinigung mittels des Platindoppelsalzes zum Ziel. Die aus dem Platinsalz

---

[1] B., *42*, 132.

[2] B., *20*, 2720.

regenerierte Base siedet bei 177 bis 179° (751 *mm*) (Thermometer ganz im Dampf).

Bei der Elementaranalyse der Base gaben:

5·382 *mg* Substanz 15·553 *mg* $CO_2$ und 4·35 *mg* $H_2O$.

| | Berechnet für Kollidin | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 79·3 % | 78·8 % |
| H ..... | 9·1 | 9·0 |

Das Platindoppelsalz krystallisiert in kleinen gelben Würfeln, ist leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure und schmilzt bei 203°.

Die Platinbestimmung ergab:

10·821 *mg* Substanz 3·279 *mg* Platin.

| | Berechnet für $(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt ..... | 29·9 % | 30·3 % |

Das Pikrat krystallisiert in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 141 bis 142° (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 5·059 *mg* Substanz, ergab:

0·693 $cm^3$ N bei 19° und 744 *mm*.

| | Berechnet für $C_8H_{11}NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N ..... | 16 % | 15·7 % |

Um über die Konstitution dieses Kollidins im klaren zu sein, wurde 1 *g* Kollidin mit 9 *g* Kaliumpermanganat in 1 prozentiger Lösung zunächst 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen, dann langsam am Wasserbade bis zur vollständigen Entfärbung erwärmt. Das Filtrat und die Auskochungen vom gebildeten Braunstein wurden mit Salpetersäure vorsichtig angesäuert, bis Kongopapier eben schwach gebläut wurde.

Durch Zusetzen von Bleiacetat fällt ein Niederschlag, der gut gewaschen wurde. Er wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Bleisulfid liefert eine weiße Säure, die eine starke Skraup'sche Reaktion gibt und bei 235° unter Zersetzung schmilzt. Zur näheren Charakterisierung wurde der Methylester dieser Säure nach den Angaben von Hans Meyer und Tropsch[1] dargestellt. Der gewonnene Ester, aus Petroläther umkrystallisiert, bildet feine Nadeln, die bei 58° schmelzen und mit einem Originalpräparat von Hans Meyer und Tropsch keine Depression des Schmelzpunktes gab. Der Ester zeigt auch den charakteristischen Geschmack und die charakteristische Ferrosulfatreaktion. Die Base ist sonach das erwartete α-Methyl-γ-Äthylpyridin.

### Fraktion von 190 bis 210°.

Durch mehrmaliges Fraktionieren wurden geringe Mengen Basen, die unter 200° sieden, abgetrennt, die Hauptfraktion in Salzsäure gelöst und mit einem Überschusse an salzsaurer Stannichloridlösung gefällt. Das ausgefallene Zinnsalz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und schmilzt dann bei 222 bis 223°. Die aus dem Zinnsalz regenerierte Base siedet bei 200 bis 210°, war also immer noch nicht rein. Weitere Reinigungsversuche mußten, da nur geringe Mengen der Base zur Verfügung standen, unterlassen werden. Die Base ist unlöslich in Wasser und erinnert im Geruche etwas an die Basen der Fettreihe.

Bei der Elementaranalyse gaben 3·286 *mg* Substanz 9·597 *mg* $CO_2$ und 3·12 *mg* $H_2O$.

| | Berechnet für Coridin | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 80·5 % | 79·7 % |
| H ..... | 10·1 | 10·6 |

Das Platindoppelsalz, aus dem Chlorhydrat der Base und Platinchloridchlorwasserstoffsäure erhalten, bildet rotgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 209°.

[1] M., *35*, 189 (1914).

Die Platinbestimmung, mit 5·212 *mg* Substanz vorgenommen, ergab 1·412 *mg* Platin.

| | Berechnet für $(C_{10}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt ..... | 27·6 % | 27·1 % |

Das Pikrat der Base aus wässeriger Pikrinsäurelösung ist zuerst ölig und erstarrt erst nach längerer Zeit. Das erstarrte Produkt, aus Alkohol umkrystallisiert, bildet kleine gelbe Krystalle, die bei 82° schmelzen.

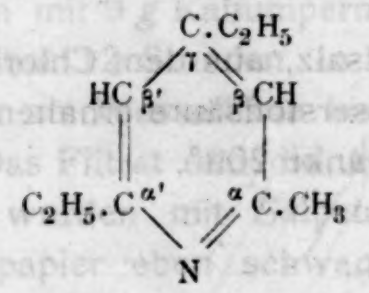
Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 5·820 *mg* Substanz, ergab 0·209 $cm^3$ N bei 20° und 757 *mm*.

| | Berechnet für $C_{10}H_{15}NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N ..... | 14·8 % | 14·1 % |

Die Analysendaten deuten auf ein Coridin.

Um die Konstitution der Base zu ermitteln, wurde sie oxydiert. 1 *g* wurde mit 10·5 *g* Kaliumpermanganat in 1prozentiger Lösung zunächst 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen, dann langsam am Wasserbade bis zur völligen Entfärbung erwärmt. Das Filtrat vom gebildeten Braunstein wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, bis Kongopapier eben saure Reaktion anzeigte. Das Kaliumsulfat wurde durch Eindampfen und Zusatz von Alkohol möglichst entfernt. Die Säure, die noch stark aschenhaltig war und mit Ferrosulfat starke Reaktion gab, wurde mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoffgas verestert.

Der Ester schmilzt bei 126° und gibt mit dem Äthylester der symmetrischen Pyridintricarbonsäure keine Depression. Es ist also bei der Oxydation die symmetrische Pyridintricarbonsäure entstanden und die Konstitution der Base ergibt sich als α-Methyl-α′-Äthyl-γ-Äthylpyridin:



### γ-Methyl-α-Äthylpyridin.

Als Ausgangsmaterial diente Erkner'sches »β-Pikolin«. Die Darstellung wurde genau nach den Angaben von Ahrens[1] ausgeführt.

Die Base wird allmählich und unter Umschütteln in die berechnete Menge 30prozentiger alkoholischer Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen trockenem Äther, eintropfen gelassen. Das auskrystallisierte Chlorhydrat des α-α′-Dimethylpyridins wird abgesaugt und mit kaltem absoluten Alkohol ausgewaschen. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade völlig eingedampft und zur Krystallisation in die Kälte gestellt. Der Krystallbrei wird abgesaugt und zum Schluß noch abgepreßt. Der von den Krystallen ablaufende Sirup wird wieder verarbeitet, indem man ihn fraktioniert mit Sublimat fällt. Man erhält einen Krystallbrei, der gegen 112° schmilzt (das Quecksilberdoppelsalz des γ-Pikolins schmilzt bei 128 bis 129°) und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus salzsaurem Wasser reines γ-Pikolinsalz vom Schmelzpunkt 127 bis 130° bildet. Das in gewöhnlicher Weise durch Destillation mit Kali aus dem Quecksilbersalz abgeschiedene γ-Pikolin zeigte den Siedepunkt 142 bis 144° (142·5 bis 144·5° Ladenburg,[2] 144 bis 145° Schulze,[3] 143 bis 145° Mohler).[4]

Je 8 *g* Pikolin und 14 *g* Jodäthyl wurden in schwer schmelzbaren Glasröhren 1 Stunde auf etwa 280 bis 300° erhitzt. Auf solche Art wurden zirka 62 *g* γ-Pikolin verarbeitet.

Der Röhreninhalt, eine durch ausgeschiedene Kohle schwarz gefärbte Masse, wird durch alkoholische Salzsäure herausgespült. Der Inhalt von je vier Röhren wird dann vereinigt in einen Kolben gebracht und zunächst aus saurer Lösung mit Wasserdampf destilliert, um die bei der Reaktion entstandenen Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Zur Gewinnung der Basen wird dann der Kolbeninhalt mit Kalilauge übersättigt und abermals, und zwar so lange destilliert, als das Destillat noch

---

[1] B., *38*, 155 (1905).
[2] B., *21*, 286 (1888).
[3] B., *20*, 413 (1887).
[4] B., *21*, 1007 (1888).

alkalisch reagiert. Die Base wird dann durch festes Kali abgeschieden und getrocknet. Sie wird durch wiederholtes Fraktionieren in zwei Teile zerlegt, in eine Fraktion bis 166° und eine von 166 bis 170° (741·5 *mm*).

Zur Reindarstellung wurde die Base, die zwischen 166 bis 170° siedete, in das Quecksilbersalz verwandelt. Dasselbe fällt ölig und erstarrt erst nach längerer Zeit. Die in eine ölige Schmiere eingebetteten Krystalle wurden auf Ton gut abgepreßt; die letzten Reste des Öls wurden durch starkes Pressen entfernt. Der Preßkuchen wurde aus Wasser umkrystallisiert. Dieses Quecksilbersalz krystallisiert in schönen Nadeln, die nach dem Trocknen bei 94 bis 96° schmelzen. Da eine weitere Reinigung mit dem Salz nicht durchführbar war, wurde es zerlegt. Die regenerierte Base siedet bei 171° (745 *mm*). Die vollständige Reinigung der Base geschah durch das Pikrat. Die aus dem Pikrat wiedergewonnene Base siedet bei 173 bis 175° (748 *mm*).

Bei der Elementaranalyse gaben 4·268 *mg* Substanz 12·352 *mg* $CO_2$ und 3·52 *mg* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_8H_{11}N$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 79·3 % | 78·9 % |
| H ..... | 9·1 | 9·2 |

Das Platindoppelsalz der Base schmilzt roh bei 182 bis 192° nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure konstant bei 239°.

Bei der Platinbestimmung ergaben 8·728 *mg* Substanz 2·598 *mg* Platin.

| | Berechnet für $(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt ..... | 29·9 % | 29·8 % |

Das Pikrat bildet aus Wasser lange Nadeln, die bei 115 bis 116° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 6·284 *mg* Substanz, ergab 0·876 $cm^3$ N bei 20° und 758 *mm*.

| | Berechnet für $C_8H_{11}N.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N ..... | 16% | 16·2% |

Zur Feststellung der Konstitution der Base wurde 1 *g* mit 9·5 *g* Kaliumpermanganat in 3prozentiger Lösung auf dem Wasserbade der Oxydation unterworfen. Das Filtrat und die Auskochungen vom gebildeten Braunstein wurden mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und eingedampft. Ein beträchtlicher Teil des Kaliumsulfats wurde durch Alkohol entfernt und dann das Kaliumsalz der Säure in das Bleisalz verwandelt. Das Salz wurde gut mit Wasser ausgekocht und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat scheidet sich die Säure ab. Die rohe Säure schmilzt bei 225°. Die Säure wurde durch Überführung in ihren Methylester gereinigt. Zur Darstellung des Esters wurde die Säure mit 5 $cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure und 5 $cm^3$ absoluten Methylalkohols 1 Stunde am Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt, der abgekühlte Kolbeninhalt mit Natriumcarbonatlösung versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther zweimal umkrystallisiert. Schmelzpunkt 53°. Mit einem Lutidinsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 58° (H. Meyer und Tropsch)[1] gab er keine Depression. Die erhaltene Säure ist also Lutidinsäure und die Base α-Äthyl-γ-methylpyridin.

**Untersuchung der basischen Teeröle, Siedepunkt 170 bis 195°.**

Als Material zu den im folgenden beschriebenen Versuchen dienten zirka 6 *l* englisches »Hochpyridin«. Dieses Rohprodukt wurde nach dem Trocknen zuerst durch Filtration von harzigen Ausscheidungen getrennt. Die abfiltrierten Basen wurden aus einem Kolben unter Anwendung eines Sydney Joung'schen Fraktionieraufsatzes mit drei Kolonnen destilliert.

Die niederen Fraktionen bis 170°, die schon Ahrens[2] untersucht hatte, wurden beseitigt. Die von 170 bis 200°

[1] M., *35*, 189.

[2] B., *28*, 795; *29*, 2996; *37*, 2062.

siedenden Anteile waren zunächst von Anilin zu befreien. Zur Entfernung des Anilins aus dem Basengemische war die Behandlung mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung unzweckmäßig, weil möglicherweise auch Pyridinbasen mit komplizierteren Seitenketten, wie Methyläthylpyridine etc., dabei Veränderungen erleiden könnten. Wir schlugen deshalb einen anderen Weg ein. In einigen Versuchen hatten wir uns überzeugt, daß man Anilin mittels Oxalsäure und Benzoylchlorid entfernen kann. Unser Verfahren war dementsprechend folgendes: Die Basen wurden einer gesättigten kochenden Lösung von Oxalsäure zugesetzt, durch einige Zeit gekocht und stehen gelassen, bis sich der Niederschlag gut abgesetzt hatte. Das oxalsaure Anilin wurde an der Pumpe abgesaugt, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Die Basen wurden vom Wasser getrennt und in gewöhnlicher Weise zurückgewonnen.

Die so zurückgewonnenen Basen wurden mit Benzoylchlorid auf folgende Weise behandelt: Je 7 Gewichtsteilen der Base wurde 1 Gewichtsteil Benzoylchlorid langsam unter guter Kühlung zugesetzt und dieses Gemisch durch 1 Stunde am Rückflußkühler im Sieden erhalten, nach dem Erkalten mit der berechneten Menge Natriumcarbonat neutralisiert und die Basen mit Hilfe eines kräftigen Dampfstromes abdestilliert, in gewöhnlicher Weise zurückgewonnen und gut mit Ätzkali getrocknet. (Der im Destillierkolben gebliebene Rückstand wurde mit Wasser nachgewaschen, auf der Nutsche abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Er zeigte den Schmelzpunkt 160 bis 161° und erwies sich als reines Benzanilid.)

Aus den von Anilin befreiten Basen wurden durch Fraktionieren mit Sidney Young'schem Aufsatze sieben Anteile gesammelt, von denen die bis 170° siedenden beseitigt wurden. Genauer untersucht wurden folgende Fraktionen:

170 bis 175°,
175 bis 180°,
180 bis 185°,
185 bis 190°.

## Fraktion 170 bis 175°.

In diesem Anteil befand sich zum größten Teile symmetrisches Trimethylpyridin und β-β′-Dimethylpyridin, die durch Analyse und Eigenschaften der Platindoppelsalze sowie durch Oxydation der entsprechenden Basen identifiziert wurden. Die Trennung der Basen geschah durch Überführung der Basen zuerst in Chlorhydrate und dann in Zinnsalze. Man läßt durch einen Tropftrichter die gut gekühlten Basen langsam zu 34prozentiger alkoholischer Salzsäure, der man noch etwas Alkohol-Äther (1 : 1) zugesetzt hat, fließen und beendet die Abscheidung durch weiteren Zusatz von Äther-Alkohol. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene schneeweiße Chlorhydrat wurde auf der Nutsche abgesaugt, mit Alkohol-Äther nachgewaschen, mit Natronlauge versetzt und auf übliche Weise die Substanz wiedergewonnen. Die mit Ätzkali gut getrocknete Base siedete bei 171° (Mohler 171 bis 172°). Das Chlorhydrat dieser Base krystallisiert in schönen, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 223 bis 224° unter Aufschäumen (Mohler 223°).

Bei der Platinbestimmung ergaben 5·546 *mg* Substanz 1·645 *mg* Platin.

| | Berechnet für $C_8H_{11}N$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt..... | 29·9% | 29·7% |

Zur sicheren Identifikation der Base wurden 12 *g* mit der für ein Kollidin berechneten Menge Kaliumpermanganat (95 *g*) auf dem Wasserbade der Oxydation unterworfen. Das Filtrat und die Auskochungen vom gebildeten Braunstein wurden eingedampft und mit Salzsäure neutralisiert. Die Hauptmenge des ausgeschiedenen Chlorkaliums wurde abfiltriert. Aus dem eingeengten Filtrat wurde eine krystalline Abscheidung erhalten. Zur besseren Charakterisierung wurde die so gewonnene Säure in den Äthylester überführt. Zur Darstellung des Esters wurde der pulverisierte Rückstand mit alkoholischer Salzsäure 1 Stunde gekocht, in eine Krystallisierschale filtriert, wo nach dem Erkalten der Ester in weißen Nadeln auskrystallisierte. Der

Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Esters war 126 bis 127°.

Zur Darstellung der freien Säure wurde der Ester mit Ätzbaryt verseift, das Bariumsalz mit heißem Wasser gut gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Säure gibt mit Ferrosulfat stark rotviolette Färbung. In heißem Wasser ist sie leicht löslich, krystallisiert daraus beim Erkalten in Nadeln, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen.

Der Ester war damit als symmetrischer Pyridintricarbonsäuretriäthylester, die Säure als $\alpha$-$\gamma$-$\alpha'$-Pyridintricarbonsäure bestimmt, wodurch sich die Base als $\alpha$-$\gamma$-$\alpha'$-Trimethylpyridin erwies.

---

Das Filtrat von dem Chlorhydrat wurde zuerst sauer mit Wasserdampf destilliert, um Äther und Alkohol wegzujagen, dann mit Natriumcarbonat neutralisiert, abermals mit Wasserdampf destilliert und aus dem Destillat auf übliche Weise die Basen wiedergewonnen.

Diese wurden durch die berechnete Menge verdünnter Salzsäure gelöst und mit der Lösung einer berechneten Menge $SnCl_4$-Lösung versetzt. Nach dem Erkalten schied sich ein Niederschlag aus. Durch fraktionierte Krystallisation konnten aus diesem Niederschlag zwei Zinnsalze gewonnen werden. Das eine schmilzt bei 273°, das andere bei 205°. Das erstere Salz lieferte nach dem Zersetzen symmetrisches Trimethylpyridin, welches nach dem Geruch, Siedepunkt und Platindoppelsalz als solches leicht erkannt werden konnte.

Das zweite Zinnsalz lieferte nach dem Zersetzen eine bei 172 bis 172·5° (740 *mm*) siedende Base.

Das Platindoppelsalz dieser Base krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in schön ausgebildeten Würfeln vom Schmelzpunkt 250° unter Aufschäumen.

6·046 *mg* Substanz lieferten 1·907 *mg* Platin.

| | Berechnet für $(C_7H_9N)_2N_2PtCl_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt..... | 31·2 % | 31·5 % |

Das Pikrat aus Essigester umkrystallisiert, schmilzt bei 235 bis 236°.

Diese Eigenschaften stimmen mit denen, die Ahrens[1] für das β-β′-Dimethylpyridin angibt, überein. Die Identität dieser Base mit dem β-β′-Dimethylpyridin konnte noch durch die Oxydation bewiesen werden.

2 *g* Base wurden mit 12 *g* Kaliumpermanganat in üblicher Weise oxydiert. Das Filtrat vom Braunstein wurde eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert. Beim Erkalten der Flüssigkeit fällt die Säure krystallinisch aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde sie gereinigt. Mit Ferrosulfat gab sie keine Farbenreaktion. Schmelzpunkt 323°.

Damit war die Säure als Dinikotinsäure identifiziert.

Die Filtrate von den Zinnsalzen wurden stark eingeengt. Da sich feste Salze nicht mehr abschieden, wurden die Basen in Freiheit gesetzt. Sie destillierten zwischen 170 bis 180°. Versuche, durch fraktionierte Destillation eine einheitliche Substanz zu isolieren, schlugen fehl; zwar gelang es, eine Base vom ungefähren Siedepunkt 173° herauszufraktionieren, doch zeigte die Oxydation dieser Base, daß sie nicht rein war. Als einziges Oxydationsprodukt wurden geringe Mengen von Lutidinsäure erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Säure gar nicht aus dem Hauptbestandteil der Base stammte, sondern einer geringen Verunreinigung ihren Ursprung verdankt. Auch die höheren Fraktionen 175 bis 180°, dann 180 bis 185°, 185 bis 190° gaben keine festen Zinnsalze. Auch eine nochmals sorgfältig durchgeführte Destillation gestattete keine Trennung dieses Gemisches. Die verschiedenen Fraktionen wurden daher wieder vereinigt, in Salzsäure gelöst und die Fraktionierung mittels der Quecksilbersalze versucht. Auch nach dieser Methode konnte eine Trennung nicht bewirkt werden. Es gelang zwar unschwer, ein Quecksilbersalz vom Schmelzpunkt 138 bis 139° herauszupräparieren, das ganz einheitlichen Habitus zeigte, als jedoch daraus die Base regeneriert wurde, siedete sie nicht konstant. Ebenso verhielten sich die anderen Fraktionen der Quecksilbersalze. Es wurden daher die regenerierten Basen in Pikrate verwandelt. Die Pikrate wurden mit viel Wasser ausgekocht; dabei fiel ein Pikrat

[1] B., *37*, 2064.

durch seine Schwerlöslichkeit sofort auf. Dieses Pikrat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol und Essigester bei 235 bis 236° und die daraus gewonnene Base siedete bei 171 bis 172° (725 *mm*).

Das aus dieser Base dargestellte Platindoppelsalz schmilzt bei 255° unter Aufschäumen und Dunkelwerden. Diese Base war also identisch mit dem schon oben mittels des Zinnsalzes isolierten β-β′-Dimethylpyridin (Mischungsschmelzpunkt).

Die Mutterlaugen von dem β-β′-Dimethylpyridinpikrat wurden konzentriert und die ausfallenden Pikrate sorgfältig fraktioniert krystallisiert. Als Krystallisationsmittel wurden Wasser, Alkohol und Essigester verwendet. Durch mühsames und ungemein langwieriges Krystallisieren konnten vier Pikrate von den Schmelzpunkten 114 bis 116°, 136 bis 137°, 143 bis 144° und 179° isoliert werden.

Von dem bei 114 bis 116° schmelzenden Pikrat wurde nur eine ganz winzige Menge erhalten, so daß eine Isolierung der Base daraus aussichtslos erschien. Mit dem bei 115 bis 116° schmelzenden Pikrat des γ-Methyl-α-Äthylpyridins gemischt, gab es eine Schmelzpunktdepression von zirka 20°.

Das Salz vom Schmelzpunkt 136 bis 137° lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf ein Kollidin deuteten. Ahrens[1] fand im Teer eine Base vom Siedepunkt 165 bis 168°. Das Pikrat seiner Base schmilzt bei 128 bis 131°. Unsere Base sott bei 165 bis 170°, war also vielleicht identisch mit der Base von Ahrens. Für einen Oxydationsversuch reichte die vorhandene Menge nicht aus.

### αα′β-Trimethylpyridin.

Das Pikrat vom Schmelzpunkt 143 bis 144° wurde auf gewöhnliche Weise zerlegt. Die gewonnene Base sott bei 173 bis 174° (734 *mm*).

Bei der Elementaranalyse gaben 7·211 *mg* Substanz 20·893 *mg* $CO_2$ und 6·03 *mg* $H_2O$.

| | Berechnet für Kollidin | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 79·3% | 79·0% |
| H ..... | 9·1 | 9·5 |

Die Base riecht angenehm würzig. In kaltem Wasser ist sie leichter löslich als in heißem.

Das Platindoppelsalz bildet gelbe Krystalle. Beim Erhitzen schwärzt es sich bei 210° und schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 250 bis 252°.

Bei der Platinbestimmung ergaben 17·716 *mg* Substanz 5·112 *mg* Platin.

| | Berechnet für $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt..... | 29·0% | 28·9% |

Das Goldsalz krystallisiert aus Wasser in langen schönen Nadeln, die bei 106° schmelzen.

Das Pikrat aus Wasser umkrystallisiert, bildet lange, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt unverändert 143 bis 144°.

Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 6·829 *mg*, ergab 0·948 $cm^3$ N bei 20° und 757 *mm*.

| | Berechnet für $C_8H_{11}NC_6H_2(OH)(NO_2)_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N..... | 16·0% | 16·1% |

Die Oxydation der Base wurde in gewöhnlicher Weise durchgeführt. Die von Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit wurde nach dem Eindampfen mit Salpetersäure eben neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz wurde in heißer Salpetersäure gelöst; beim Erkalten krystallisierte ein saures Salz aus, das durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure gereinigt werden konnte. Das Salz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Silbersulfid abfiltrierte Lösung stark eingedampft. Die Säure krystallisierte in undeutlichen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind, aus. Die wässerige Lösung gibt eine starke Ferrosulfatreaktion. Die Säure schmilzt bei zirka 130° in ihrem Krystallwasser, verliert $CO_2$ und schmilzt neuerdings bei 245 bis 250°.

Die Wasser- und $CO_2$-Abspaltung konnten quantitativ verfolgt werden. Beim Erhitzen auf 160° verloren:

0·2814 *g* Säure 0·0884 *g* $CO_2 + 2\,H_2O$, entsprechend 31·4%.
Berechnet für die Abspaltung von $CO_2 + 2\,H_2O$ ist 32·57%.

Bei der Elementaranalyse der Säure gaben:

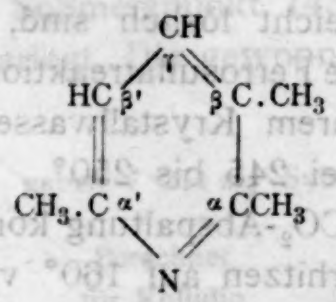
4·159 *mg* Substanz 5·886 *mg* $CO_2$ und 1·38 *mg* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 38·7 % | 38·6 % |
| H ..... | 3·6 | 3·7 |

Der nach der Abspaltung von Wasser und $CO_2$ gebliebene Rückstand gab mit Ferrosulfat eine gelbrote Färbung und schmilzt bei 252°, er war identisch mit α-β′-Pyridindicarbonsäure. Zur weiteren Identifizierung wurde die Isocinchomeronsäure noch in den Methylester übergeführt.

Der Ester wurde auf folgende Weise dargestellt: Die gut getrocknete Säure wurde fein zerrieben, in trockenem Äther verteilt und dazu eine ätherische Lösung von Diazomethan allmählich zugefügt, solange bei weiterer Zugabe noch stürmische Stickstoffentwicklung erfolgt. Das Gemisch wurde bis zum Aufhören der Reaktion stehen gelassen, dann mit ein wenig Ameisensäure versetzt, mit Sodalösung ausgeschüttelt und in Äther aufgenommen. Der Äther wird abgedampft und der Ester aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Ester schmilzt bei 162 bis 163°. Ein Mischungsschmelzpunkt mit einem Originalpräparat von Isocinchomeronsäuredimethylester (Hans Meyer und Staffen[1]) gab keine Depression.

Die Eigenschaften der bei der Oxydation der Base erhaltenen Säure weisen zweifellos auf die α-α′-β-Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$ hin. So ergibt sich die Konstitution des Kollidins als α-α′-β-Trimethylpyridin.




[1] M., *34*, 521 (1913).

### α-β-γ-Trimethylpyridin.

Aus dem Pikrat vom Schmelzpunkt 179° wurde nach dem Zerlegen mit Kali die Base mit Wasserdampf abgetrieben, abgeschieden und mit Kali getrocknet. Die Base destillierte dann zwischen 182 und 183° (739 *mm*). Sie wurde durch die Analyse als Kollidin charakterisiert.

6·216 *mg* Substanz gaben 17·971 *mg* $CO_2$ und 5·11 *mg* $H_2O$.

| | Berechnet für Kollidin | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 79·3 % | 78·9 % |
| H ..... | 9·1 | 9·2 |

Die Base ist ein nicht unangenehm riechendes Öl, schwer löslich in Wasser.

Das Platindoppelsalz bildet gelbe Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser bei 211 bis 212° schmelzen.

Bei der Platinbestimmung ergaben 13·023 *mg* Substanz 3·898 *mg* Platin.

| | Berechnet für $(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_6$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt ..... | 29·9 % | 29·9 % |

Das Goldsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser, krystallisiert in Nadeln und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 144°.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigester. Schmilzt bei 179°.

Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit 8·734 *mg* Substanz, ergab 1·260 $cm^3$ N bei 19° und 744 *mm*.

| | Berechnet für $C_8H_{11}N.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N ..... | 16·0 % | 16·5 % |

Zur Oxydation mußte eine aus dem (auch schon bei 169° schmelzenden) Rohpikrat gewonnene Base genommen werden, die daher nicht ganz so rein war wie die untersuchten Salze.

1·8 *g* wurden mit 14·2 *g* Kaliumpermanganat in 2prozentiger Lösung zuerst bei Zimmertemperatur und dann auf dem Wasserbade oxydiert. Die Verarbeitung geschah wie bei dem α-α′-β-Trimethylpyridin angegeben. Die Reinigung der entstandenen Säure geschah durch das Silbersalz und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff.

Es wurde so eine in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Säure erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 237 bis 239° schmilzt.

Analyse der Säure:

4·863 *mg* Substanz gaben 7·423 *mg* $CO_2$ und 1·39 *mg* $H_2O$.

| | Berechnet für $C_5H_2N(COOH)_3 + H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C ..... | 41·9% | 41·6% |
| H ..... | 3·1 | 3·2 |

Die Säure gab die Skraup'sche Reaktion, es war also ausgeschlossen, daß die Säure die β-γ-β′-Pyridintricarbonsäure wäre: Carboisocinchomeronsäure zeigt ebenfalls ganz andere Eigenschaften; ebenso ausgeschlossen war es, daß die Säure die α-γ-α′-Pyridintricarbonsäure oder die α-β-β′-, die Carbodinikotinsäure wäre. Es bleibt nur noch zwischen der α-β-γ-Pyridintricarbonsäure (α-Carbocinchomeronsäure), von Weidel zuerst »Oxycinchomeronsäure« genannt, und der α′-β-γ-Pyridintricarbonsäure der Berberonsäure oder α′-Carbocinchomeronsäure zu unterscheiden.

Zu diesem Zwecke wurde die Säure in ihren Methylester übergeführt. Die gut getrocknete und pulverisierte Säure wurde in trockenem Äther verteilt und dazu eine ätherische Lösung von Diazomethan allmählich zugefügt, das Gemisch bis zum Aufhören der Reaktion stehen gelassen, mit Natriumcarbonatlösung und Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kohle geschüttelt, abfiltriert und zur Trockene eingedampft. Der Rest wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert; dabei scheidet sich eine geringe Menge von feinen Krystallnadeln ab, von denen abfiltriert wurde. Diese Krystallnadeln sind aschehaltig und schmelzen bei 157 bis 158°. Der Geschmack

dieser Nadeln ist intensiv bitter. Aus der Mutterlauge dieser Krystallnadeln schied sich die Hauptmenge des Esters beim Abdunsten des Alkohols rasch aus. Der so gewonnene Ester schmilzt roh bei 98 bis 100°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde er gereinigt und schmilzt dann bei 101 bis 102°.

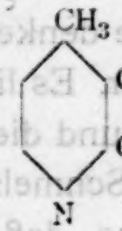
Er konnte leicht als α-β-γ-Pyridintricarbonsäuretrimethylester identifiziert werden, als zum Vergleich reine α-β-γ-Pyridintricarbonsäure (Originalpräparat von Weidel) mit Diazomethan esterifiziert wurde. Der so dargestellte Ester schmolz bei 101 bis 102°, löste sich leicht in Methylalkohol, schwer in Petroläther und krystallisierte in feinen Nädelchen.

4·220 *mg* Substanz gaben 11·44 *mg* AgJ.

| | Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $OCH_3$..... | 36·8 % | 36·1 % |

In Wasser ist der Ester leicht löslich; die frisch dargestellte wässerige Lösung gibt mit Ferrosulfat keine Reaktion.

Unsere Base war also identisch mit dem von Guareschi[1] synthetisch dargestellten Kollidin




Dies geht auch aus dem Vergleich mit den allerdings nur kurzen Angaben des italienischen Forschers hervor.

| | Unsere Beobachtungen ergaben: | Guareschi fand: |
|---|---|---|
| Siedepunkt der Base... | 182 bis 183° (739 *mm*) | 185 bis 188° |
| | Riecht nicht unangenehm, pyridinähnlich. Bleibt an der Luft farblos. | Farblos, von scharfem Pyridingeruch. Färbt sich an der Luft gelb.[2] |
| | Schwer löslich in Wasser. | Löslich in Wasser. |

[1] Atti Acc. d. Sc. di Torino, 35 (1900).

[2] Offenbar infolge einer Verunreinigung.

| | Unsere Beobachtungen ergaben: | Guareschi fand: |
|---|---|---|
| Pt-Salz | Gelbe Nadeln. Schmelzp. 211 bis 212°. | Kurze gelbe Prismen. Schmelzp. 211 bis 212°. |
| Goldsalz | Ziemlich schwer löslich in Wasser, Schmelzp. 144°. Gelbe Nadeln. | Schwer löslich in kaltem Wasser. Gelbe Nadeln. Schmelzp. gegen 100°. |
| Pikrat | Gelbe Nadeln. Schmelzp. 179°. | Gelbe Krystalle. |
| Oxydation | Liefert Carbocinchomeronsäure. | Liefert Carbocinchomeronsäure. |

Die Darstellung des neutralen Carbocinchomeronsäureesters beansprucht ein gewisses Interesse, da bekanntlich Rint[1] in einer ausführlichen Arbeit: »Über die Esterifizierung der $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure« zu dem Schlusse gelangte: »Man scheint...genötigt zu sein anzunehmen, daß eine Esterifikation der dritten Carboxylgruppe infolge ihrer Stellung nicht herbeizuführen ist.«

---

Das weiter oben erwähnte aschehaltige Nebenprodukt von der Darstellung des neutralen Carbocinchomeronsäureesters ist nicht, wie man hätte denken können, unreiner saurer $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäureester. Es ließ sich durch nochmalige Behandlung mit Diazomethan und die übliche Reinigung aschefrei erhalten, änderte aber den Schmelzpunkt nicht und reagierte neutral. Der Gedanke lag nahe, daß dieses Nebenprodukt aus einer kleinen Verunreinigung unserer Base mit symmetrischem Trimethylpyridin stamme.

Um darüber Klarheit zu erlangen, haben wir den neutralen Trimethylester der symmetrischen Pyridintricarbonsäure mit dem fraglichen Produkt verglichen.

Zur Darstellung des Esters wurde symmetrische Pyridintricarbonsäure in absolutem Methylalkohol suspendiert, Salzsäure in der Kälte bis zur Sättigung eingeleitet und 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert der Ester

---

[1] M., *18*, 223 (1897).

in langen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 154·5° haben. Dieser Ester gibt mit dem obigen keine Depression des Schmelzpunktes. Beide Ester zeigen den gleichen bitteren Geschmack.

Analyse:

6·801 *mg* Substanz gaben 18·83 *mg* AgJ.

| | Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $OCH_3$..... | 36·8% | 36·6% |

Sonach erscheint es sichergestellt, daß die Verunreinigung des von uns zur Oxydation verwendeten $\alpha\beta\gamma$-Trimethylpyridins aus einer kleinen Menge $\alpha\alpha'\gamma$-Trimethylpyridin bestand.

# Über die Veresterung der α, γ-Lutidintricarbonsäure

Von

**Alfred Kirpal und Karl Reimann**

**Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1917)**

Bei der Veresterung von Chinolinsäure hat der eine von uns[1] Ausnahmen von den Wegscheider'schen[2] Esterregeln beobachten können, die es wünschenswert erscheinen ließen, noch andere Polycarbonsäuren des Pyridins in dieser Richtung zu untersuchen. Zunächst wurde die Veresterung der α, γ-Lutidintricarbonsäure in Angriff genommen, deren Verhalten von besonderem Interesse schien, weil dieselbe neben ihrer asymmetrischen Struktur auch sterisch behinderte Carboxylgruppen enthält. Das Ergebnis dieser Untersuchung bildet den Gegenstand vorliegender Abhandlung.

## Veresterung mit Alkohol und Salzsäure.

Erster Versuch. 3 *g* wasserfreie Säure wurden mit 40 $cm^3$ absolutem Äthylalkohol versetzt und unter Einleiten von Salzsäure so lange zum Sieden erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Die Lösung wurde zur Sirupdicke eingeengt, mit wenig Wasser versetzt und der beim Verreiben entstehende Krystallbrei nach längerem Stehen abgesaugt. Beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser blieb ein Teil ungelöst, der aus unveränderter Säure bestand. Die Lösung

---

[1] A. Kirpal, Monatshefte für Chemie, *27*, 363 (1906); *28*, 439 (1907).

[2] Monatshefte für Chemie, *16*, 142, 144 (1895); *18*, 418, 630 (1897).

schied nach einiger Zeit reichliche Mengen einer einheitlichen Substanz aus, die in farblosen Prismen krystallisierte und bei 100° schmolz. Bei weiterem Umkrystallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die wässerige Lösung des Esters gab mit Eisenvitriol keine Färbung.

Zweiter Versuch. 3 *g* Säure wurden in derselben Weise mit Alkohol und Salzsäure behandelt wie vorher, nur mit dem Unterschied, daß nach eingetretener Lösung noch eine Stunde zum Sieden erhitzt wurde. Aus der Lösung konnte neben wenig unveränderter Säure fast quantitativ der Ester vom Schmelzpunkte 100° abgeschieden werden.

0·2803 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 80° an Gewicht 0·0331 *g*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{13}O_6N+2H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ..... | 11·82 | 11·88 |

0·1096 *g* lufttrockener Substanz verbrauchten zur Neutralisation 7·2 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

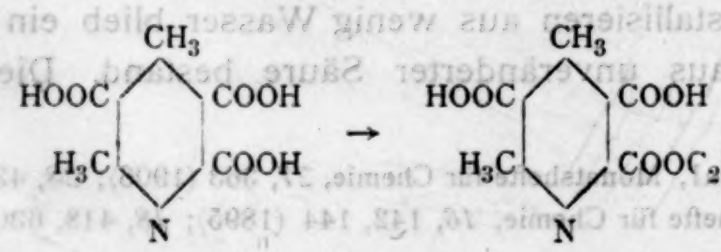
Berechnet: 7·23 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

0·1754 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·1358 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_8O_5N(OC_2H_5)+2H_2O$ |
|---|---|---|
| $OC_2H_5$ ..... | 14·84 | 14·85 |

Die Struktur des neuen Esters erscheint auf Grund der V. Meyer'schen Esterregel genügend sicher bestimmt. Die $\alpha, \gamma$-Lutidintricarbonsäure enthält nur eine Carboxylgruppe, die nicht von zwei Orthosubstituenten umgeben ist, es mußte demnach die Veresterung an dieser Gruppe eingetreten sein.



Das Entstehen eines anderen Produktes konnte nicht beobachtet werden, auch dann nicht, wenn das Reaktionsgemisch viele Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde, dementsprechend bleibt auch der α-Ester beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure unverändert.

Bei energischer Behandlung mit Alkohol und Salzsäure kann mitunter eine beiderseits sterisch behinderte Carboxylgruppe direkt verestert werden, wie dies der eine von uns[1] bei der α-Pyridintricarbonsäure nachgewiesen hat, indem er zeigen konnte, daß deren α, γ-Dimethylester hierbei teilweise in Neutralester übergeführt wird. Das Zustandekommen der Reaktion ist in der Weise zu erklären, daß die beiden Orthosubstituenten bei genügendem Energieaufwand seitlich ausweichen.

In dem vorliegenden Falle der Lutidintricarbonsäure handelt es sich um ein Gebilde, in welchem alle Wasserstoffatome des Pyridinringes durch Atomgruppen ersetzt sind, die Raumerfüllung ist dadurch eine so vollständige, daß die einzelnen Atomgruppen in ihrer Bewegungsfreiheit stärker gehindert sind als beispielsweise bei der Pyridintricarbonsäure und dem Eintritt von Substituenten daher einen noch größeren Widerstand entgegensetzen.

Die Frage, ob durch energischere Reaktionen als die genannten eine weitere Alkylierung erzielt werden könnte, ist von nebensächlicher Bedeutung, da das Maß der sterischen Hinderung ein relatives ist.

Von Interesse wären systematische Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten bei der Veresterung sterisch bereits behinderter Säuregruppen.

### Veresterung mit Alkohol allein.

0·4 *g* bei 100° getrockneter Lutidintricarbonsäure wurden mit einem großen Überschuß von absolutem Alkohol 16 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich die Säure größtenteils gelöst, das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und der

[1] A. Kirpal, Monatshefte für Chemie, *26*, 53 (1905).

Krystallisation überlassen. Es schied sich zunächst reiner α-Ester aus, beim Eindunsten des Filtrats weitere, geringe Mengen desselben Esters, schließlich wurde eine Krystallausscheidung beobachtet, die kein einheitliches Aussehen hatte und deren Schmelzpunkt bei 60° lag. Eine Lösung dieser Esterpartie zeigte die Skraup'sche Eisenreaktion und ließ daher das Vorhandensein von β-Ester vermuten; durch sehr sorgfältig geführte fraktionierte Krystallisation konnte eine kleine Menge des fraglichen Esters, auf dessen nähere Beschreibung später eingegangen werden soll, abgeschieden werden.

Im ganzen wurden bei dem Versuch gewonnen 0·3 *g* reiner α-Ester, geringe Mengen β-Ester und 0·04 *g* Säure blieben unverändert.

Die Lutidintricarbonsäure ist eine ungewöhnlich starke Säure, ihre molekulare Leitfähigkeit kommt nach unseren Messungen der Leitfähigkeit der stärksten Mineralsäuren gleich. Es wird darum leicht verständlich, warum die Bildung von α-Ester beim Erwärmen mit Alkohol glatt vor sich geht, werden doch schon schwache organische Säuren, wie Wegscheider in zahlreichen Fällen nachgewiesen hat, unter gleichen Bedingungen durch Autokatalyse teilweise verestert. Wenn die Veresterung der Lutidintricarbonsäure mit Alkohol allein eine viel längere Zeit in Anspruch nimmt als die bei Gegenwart von Salzsäure, so ist dies wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß die Säure in Alkohol sehr schwer löslich ist, beim Einleiten von Salzsäure aber rasch vollständige Lösung eintritt.

Das Entstehen geringer Mengen des sterisch behinderten β-Esters ist hier wie in ähnlichen, von Wegscheider[1] beobachteten Fällen, intermediärer Anhydridbildung zuzuschreiben.

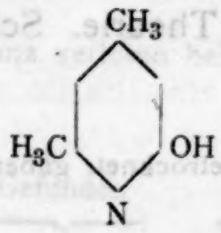
### Abbau des α-Esters.

Lutidintricarbonsäure-α-äthylester geht bei der Behandlung mit wässerigem, konzentriertem Ammoniak leicht in das zugehörige Säureamid über. Letzteres haben wir durch Hofmann'schen Abbau, welchen der eine von uns[2] wiederholt

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 652 (1897); *21*, 807 (1900).

[2] A. Kirpal, Monatshefte für Chemie, *21*, 957 (1900); *23*, 317 (1902).

mit Erfolg zur Konstitutionsbestimmung von Estersäuren zur Anwendung gebracht hat, in α-Amidolutidindicarbonsäure überführen können. Durch Behandlung der Amidosäure mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung wurde eine Oxysäure erhalten, welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, unter Verlust von 2 Molekülen Kohlensäure, in glatter Reaktion in ein Oxylutidin überging, welches sich in allen seinen Eigenschaften mit dem von Hantzsch[1] entdeckten Pseudolutidostyril




als identisch erwies, wodurch auch ein direkter Beweis für die Konstitution des fraglichen Esters erbracht wurde.

2, 4-Dimethylpyridintricarbonsäure-α-Amid. 5 *g* Ester wurden mit der vierfachen Menge einer kalt gesättigten Ammoniaklösung 2 Tage im Druckgefäß stehen gelassen, das anfangs ausgefallene Ammonsalz des Esters hatte sich nach dieser Zeit vollkommen gelöst, nach Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks im offenen Gefäß bei Zimmertemperatur wurde das Säureamid durch Einleiten von schwefliger Säure gefällt. Die Substanz wird beim Kochen mit Wasser leicht verseift. Zur Analyse wurde ein Teil in verdünntem wässerigen Ammoniak gelöst und abermals mit schwefliger Säure gefällt. Es wurden so kleine, farblose Prismen erhalten, die bei raschem Erhitzen bei 240° unter Gasentwicklung schmolzen.

0·3215 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 33·4 $cm^3$ Stickstoff bei 23° und 745 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5N_2$ |
|---|---|---|
| N ..... | 11·37 | 11·76 |

[1] Berl. Ber., *17*, 2904 (1884).

α-Amido-2, 4-Dimethylpyridindicarbonsäure. 2·5 *g* Aminsäure wurden in 50 *cm*³ dreiprozentiger Natronlauge in der Kälte gelöst und eine Lösung von 2·5 *g* Brom in 35 *cm*³ sechsprozentiger Natronlauge in kleinen Portionen bis zur Gelbfärbung zugesetzt, nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten durch Einleiten von schwefliger Säure die Aminosäure abgeschieden. Aus Wasser umkrystallisiert, wurden monokline Tafeln erhalten.

Ausbeute 70% der Theorie. Schmelzpunkt 242° unter Gasentwicklung.

0·2853 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 33·6 *cm*³ Stickstoff bei 19° und 742 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$ |
|---|---|---|
| N ..... | 13·10 | 13·33 |

Die α-Amido-2, 4-Dimethylpyridindicarbonsäure läßt sich nicht titrieren. Ihr Verbrauch an Alkali ist geringer, als für eine zweibasische Säure erforderlich wäre.

0·2109 *g* Säure verbrauchten zur Neutralisation 18·3 *cm*³ zehntelnorm. Lauge.

Berechnet für eine zweibasische Säure: 20·1 *cm*³ zehntelnorm. Lauge.

Ein gleichartiges Verhalten beobachtete H. Meyer[1] an der γ-Aminonikotinsäure und γ-Amino-α, α′-Lutidindicarbonsäure, während andrerseits α-Amidonikotinsäure, α′-Amidonikotinsäure und β-Amidoisonikotinsäure genau ein Äquivalent Lauge zur Neutralisation verbrauchten.

Das abnormale Verhalten der Amidosäuren des Pyridins bei der Neutralisation mit Alkali schien an die γ-Stellung der Amidogruppe gebunden zu sein und wurde von H. Meyer ganz allgemein durch Betainbildung erklärt; nunmehr liegt auch ein Beispiel für eine α-Amidosäure vor, die sich nicht titrieren läßt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 942 (1902).

α-Oxy-2, 4-Dimethylpyridindicarbonsäure. 4 *g* Amidosäure wurden in so viel doppelt normaler Schwefelsäure gelöst, daß beim Erkalten der Lösung keine Krystallabscheidung mehr erfolgte, hierauf wurde eine Lösung von 2 *g* Natriumnitrit eingetragen und nach einiger Zeit zum Sieden erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Beim Abkühlen der Lösung schied sich die Oxysäure in langen, feinen Nadeln ab, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 232° zeigten.

0·2049 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0166 *g*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_9O_5N + H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ..... | 8·1 | 7·86 |

0·1884 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 11·9 $cm^3$ Stickstoff bei 21° und 726 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_9O_5N$ |
|---|---|---|
| N ..... | 6·84 | 6·64 |

α-Oxy-2, 4-Dimethylpyridin. Ein Teil der Oxysäure wurde im Metallbad bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung vorsichtig erhitzt und das entstandene Öl bei 300° überdestilliert. Das Destillat erstarrte sofort krystallinisch und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Hantzsch für das Lutidon angegebenen Schmelzpunkt von 180°; v. Pechmann führt einen niedrigeren Schmelzpunkt an, der auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Der Körper krystallisierr aus Alkohol in glänzenden Nadeln, aus Wasser in feinen Fasern; er löst sich in warmer konzentrierter Kalilauge. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz in silberglänzenden Blättchen aus. Auch das Platindoppelsalz ist charakteristisch, es bildet braungefärbte Prismen.

## Esterbildung aus Anhydrid und Alkohol.

Das Anhydrid der α, γ-Lutidintricarbonsäure war bisher nicht bekannt, wir haben es durch Einwirkung von Essig-

säureanhydrid auf die krystallwasserhaltige Säure leicht darstellen können. Wird die Säure durch Trocknen bei 100° vom Krystallwasser befreit, so geht sie beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid nur schwer in Lösung; die Lösung bräunt sich bei längerem Erhitzen und gibt kein reines Anhydrid.

10 *g* krystallwasserhaltige Säure wurden mit 20 *g* Essigsäureanhydrid durch eine Stunde zum Sieden erhitzt, nach dieser Zeit war die gesamte Säure in Lösung gegangen und gleichzeitig hatten sich bereits schwach gelbgefärbte Krystalle des Anhydrids abgeschieden. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und zur Analyse eine Partie aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Es wurden so farblose, rhombische Tafeln erhalten, die bei 232° unter stürmischer Zersetzung schmolzen. In Benzol ist das Anhydrid ziemlich schwer löslich.

Ausbeute an reinem Anhydrid: 86% der Theorie.

0·1990 *g* Anhydrid, bei 100° getrocknet, verbrauchten nach dem Lösen in Wasser 27·1 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

Berechnet: 27 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

5 *g* Anhydrid, bei 100° getrocknet, wurden mit absolutem Alkohol übergossen und bei Zimmertemperatur im verschlossenen Gefäß 24 Stunden stehen gelassen, innerhalb welcher Zeit das Anhydrid vollkommen in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde nun zur Sirupdicke eingedampft, der Rückstand in warmem Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur durch einige Stunden der Krystallisation überlassen. Die zunächst ausgeschiedene Krystallmasse bestand ausschließlich aus α-Äthylester; bei vorsichtigem Eindunsten der Lösung konnten weitere Mengen α-Esters gewonnen werden, aus dem Filtrat schied sich dann nach längerem Stehen ein Krystallgemisch ab, welches den Schmelzpunkt von 60° zeigte.

Durch vorsichtige fraktionierte Krystallisation gelingt es, aus dem Krystallgemisch den β-Ester in reinem Zustand abzuscheiden, rascher kommt man zum Ziele, wenn man die wässerige Lösung zunächst eine zeitlang kocht, wodurch ein Teil des α-Esters verseift wird und die Abscheidung des β-Esters dann leichter erfolgt.

Der β-Ester ist in Wasser etwas leichter löslich als der α-Ester, er krystallisiert in spitzen, farblosen Prismen, die beim Erhitzen bei 80° im Krystallwasser zu schmelzen beginnen. Wasserfrei schmilzt der Ester bei 170° unter Zersetzung.

Er gibt die Skraup'sche Eisenreaktion und unterscheidet sich dadurch leicht und rasch von seinem Isomeren.

0·1451 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0175 *g*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{12}H_{13}O_6N+2H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ..... | 11·99 | 11·88 |

0·1704 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·1307 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_8O_5N(OC_2H_5)+2H_2O$ |
|---|---|---|
| $OC_2H_5$..... | 14·73 | 14·88 |

0·1069 *g* lufttrockener Substanz verbrauchten zur Neutralisation 7·1 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

Berechnet: 7·1 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

Beim Kochen mit Wasser wird der Titer der Lösung nur wenig verändert, zum Unterschied vom α-Ester, dessen wässerige Lösung beim Kochen rasch verseift wird. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Theorie der sterischen Hinderung, welche verlangt, daß der Ester, welcher sich bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure leichter bildet, auch leichter verseift wird.

0·1245 *g* α-Ester verbrauchten zur Neutralisation nach halbstündigem Kochen der wässerigen Lösung 10·3 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

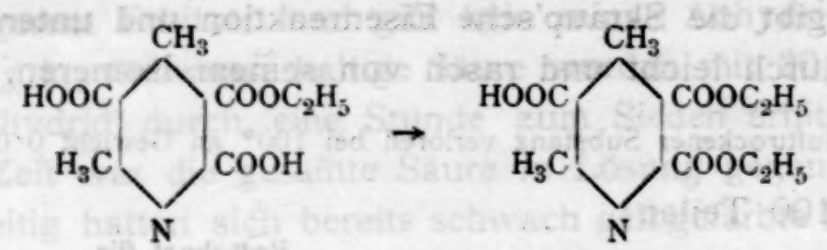
Berechnet für eine zweibasische Säure 8·2 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

Es war somit nach halbstündiger Kochzeit bereits die Hälfte der Substanz verseift worden.

0·1069 *g* β-Ester verbrauchten zur Neutralisation nach halbstündigem Kochen der Lösung 7·2 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

Berechnet für eine zweibasische Säure: 7·1 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

Der Lutidintricarbonsäure-β-Äthylester enthält in α-Stellung eine freie Carboxylgruppe und verwandelt sich dementsprechend bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure glatt in α, β-Diäthylester




Der α-Ester bleibt bei gleicher Behandlung, wie schon bemerkt, unverändert.

Lutidintricarbonsäure-α, β-Diäthylester. 0·5 *g* β-Ester wurden in absolutem Alkohol gelöst, kurze Zeit Salzsäure eingeleitet und 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade wurde der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt; es schied sich ein farbloses Öl ab, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser wurden dicke, kurze Prismen erhalten, beim langsamen Verdunsten einer wässerigen Lösung große, wohlausgebildete, rhombenförmige Tafeln. Der Ester schmilzt wasserfrei bei 107°.

0·0940 *g* lufttrockener Substanz verloren bei vorsichtigem Trocknen an Gewicht 0·0056 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{14}H_{17}O_6N + H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ..... | 5·95 | 5·75 |

0·0870 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·1381 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_7O_4N(OC_2H_5)_2$ |
|---|---|---|
| $OC_2H_5$ ..... | 30·46 | 30·51 |

Die Leitfähigkeitsbestimmung der beiden isomeren sauren Ester der Lutidintricarbonsäure hat Reimann im physikalisch-

chemischen Institut des Herrn Prof. Rothmund durchführen können und danken wir auch an dieser Stelle für dessen freundliches Entgegenkommen.

Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25° durchgeführt.

2, 4-Dimethylpyridintricarbonsäure-α-Äthylester.

$$\mu_\infty = 367$$

| $v$ | $\mu$ | $m$ | $k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 263·6 | 0·718 | 0·057 |
| 64 | 308·6 | 0·841 | 0·069 |
| 128 | 352·2 | — | — |
| 256 | 427·1 | — | — |
| 512 | 476·3 | — | — |
| 1024 | 535·9 | — | — |
| 2048 | 642·1 | — | — |

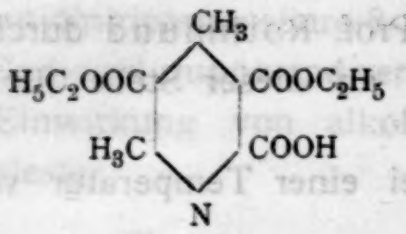
2, 4-Dimethylpyridintricarbonsäure-β-Äthylester.

| $v$ | $\mu$ | $m$ | $k$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 277·9 | 0·757 | 0·073 |
| 64 | 310·5 | 0·846 | 0·072 |
| 128 | 335·1 | 0·961 | 0·074 |
| 256 | 355·1 | — | — |
| 512 | 371·4 | — | — |
| 1024 | 387·5 | — | — |
| 2048 | 407·4 | — | — |

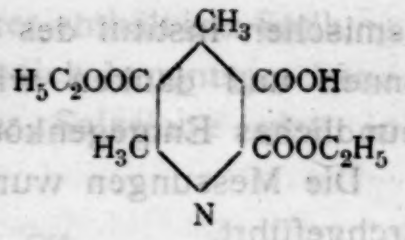
Die sauren Ester der Lutidintricarbonsäure sind ungewöhnlich gute Leiter und befinden sich bei größerer Verdünnung schon im Stadium der zweibasischen Dissoziation; aus der Leitfähigkeit der ersten Verdünnungsstufen kann indes annähernd eine Konstante gerechnet werden.

Aus dem Vergleiche der gefundenen Leitfähigkeitswerte können wir entnehmen, daß von den beiden benachbarten Carboxylgruppen der Lutidintricarbonsäure die α-ständige die stärkere ist. Ein sichereres Urteil über die relative Stärke der verschiedenen Carboxylgruppen ließe sich aus der Leitfähigkeit der drei möglichen isomeren Diäthylester gewinnen.

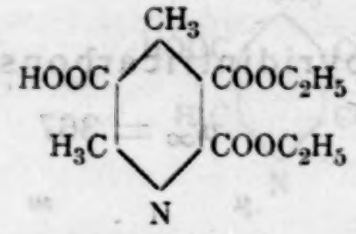
I.




II.




III.




Bisher haben wir nur den α, β-Diäthylester (Formel III) darstellen können, dessen Leitfähigkeitsbestimmung wir später folgen lassen.

Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride unsymmetrischer Dicarbonsäuren wird nach den Wegscheiderschen Esterregeln vorwiegend die stärkere Carboxylgruppe esterifiziert. In zahlreichen von Wegscheider untersuchten Fällen, so bei der Hemipinsäure, Kampfersäure, Hemimellithsäure und den substituierten Phtalsäuren fand diese Regel ihre Bestätigung.[1] Unregelmäßigkeiten zeigten sich bei der Phenylbernsteinsäure und Homophtalsäure, deren Anhydride mit Alkoholen *b*-Estersäuren gaben,[2] nach der Wegscheiderschen Bezeichnungsweise Estersäuren, deren schwächere Carboxylgruppe verestert ist.

Zur Erklärung dieser Ausnahmen nimmt Wegscheider an, daß der Verlauf der Veresterung asymmetrischer Polycarbonsäuren im allgemeinen von zwei Einflüssen bestimmt wird, von den negativierenden und sterischen. Treten letztere in den Vordergrund, können Abweichungen von obiger Regel eintreten; wenn demnach bei der Einwirkung von Alkohol auf Phenylbernsteinsäure oder Homophtalsäureanhydrid die schwächere Carboxylgruppe verestert wird, so bedeutet das ein Vorwalten des sterischen Einflusses.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 418 (1897); *20*, 685 (1899); *21*, 638, 787 (1900).

[2] R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *24*, 413 (1903). — Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 915 (1903).

Der Ansicht Kahn's,[1] daß die Gesetze der sterischen Hinderung bei der Aufspaltung vizinal substituierter Dicarbonsäuren gerade umgekehrt die Veresterung der sterisch behinderten Carboxylgruppe verlangen, können wir uns ebensowenig anschließen, wie Wegscheider und Glogau.[2]

Das Entstehen von Lutidintricarbonsäure-α-Äthylester als Hauptprodukt der Einwirkung von Alkohol auf das Säureanhydrid ist nach den Wegscheider'schen Esterregeln zu erwarten, da die α-Carboxylgruppe als die sterisch weniger behinderte, auch die stärkere ist, indes lehren die Versuche bei der Veresterung der Chinolinsäure, daß diese Regeln nicht ohne weiteres auf die Pyridincarbonsäuren anwendbar sind. Leitfähigkeitsmessungen an den sauren Chinolinsäureestern haben ergeben,[3] daß von den beiden Carboxylgruppen jene in β-Stellung die stärkere ist (α-Methylester $K = 0{\cdot}265$, β-Methylester $K = 0{\cdot}138$); da ungleichartige sterische Einflüsse nicht in Betracht kommen, wäre bei der Veresterung von Chinolinsäure mit Alkohol vorwiegend β-Ester zu erwarten, der Versuch lehrt aber das Gegenteil, es entsteht als Hauptprodukt α-Ester.

Gelegentlich der Besprechung von Veresterungsversuchen der Papaverinsäure hat Wegscheider auf die Möglichkeit eines spezifischen Einflusses des Stickstoffes hingewiesen. Bei der Chinolinsäure ist diese Voraussagung in Erfüllung gegangen; auch die Esterbildung aus dem Anhydrid der Lutidintricarbonsäure wird zweifellos unter dem Einfluß des Stickstoffes vor sich gehen, nur läßt sich dieser Einfluß hier weniger deutlich erkennen, weil die Esterbildung auch mit den für stickstofffreie Säuren gegebenen Regeln übereinstimmt.

---

1 Berl. Ber., *35*, 3857 (1902).

2 L. c.

3 A. Kirpal, Monatshefte für Chemie, *28*, 439 (1907).

4 Monatshefte für Chemie, *18*, 418 (1897).

2, 4-Dimethylpyridintricarbonsäure-α, β-Diäthylester.

$$\mu_\infty = 366$$

| $v$ | $\mu$ | $m$ | $k$ |
|---|---|---|---|
| 64 | 239·2 | 0·653 | 0·0193 |
| 128 | 278·8 | 0·761 | 0·0190 |
| 256 | 332·9 | 0·909 | 0·0178 |
| 1024 | 347·0 | 0·948 | 0·0169 |

$$K = 1 \cdot 9$$

Die Substanz war wiederholt aus Wasser umkrystallisiert und zeigte einen konstanten Schmelzpunkt, dennoch deutet die stetige Abnahme des $k$-Wertes auf mangelhafte Reinheit.

Ostwald hat die Leitfähigkeit der meisten bekannten Pyridincarbonsäuren untersucht; die Bestimmung der Lutidintricarbonsäure fehlt seiner wertvollen Zusammenstellung,[1] es galt daher hier eine Lücke auszufüllen.

2, 4-Dimethylpyridintricarbonsäure.

| $v$ | $\mu$ | $v$ | $\mu$ |
|---|---|---|---|
| 32 | 319 | 512 | 560 |
| 64 | 384 | 1024 | 623 |
| 128 | 440 | 2048 | 692 |
| 256 | 491 | 4096 | 743 |

Die Lutidintricarbonsäure ist schon bei einer Verdünnung von $32\,l$ so weit dissoziiert, daß die Berechnung der Konstanten nicht mehr möglich ist, sie ist stärker als alle bisher untersuchten Pyridintricarbonsäuren, ja sogar stärker als α, β, γ, β′-Tetracarbonsäure.

Pyridintetracarbonsäure.

| $v$ | $\mu$ (Ostwald) |
|---|---|
| 265 | 466 |
| 512 | 531 |
| 1024 | 590 |
| 2048 | 647 |
| 4096 | 692 |

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *3*, 393 (1889).

Der von Ostwald bei den Pyridincarbonsäuren beobachtete verstärkende Einfluß der Methylgruppen kommt auch bei der Lutidintricarbonsäure deutlich zum Ausdruck; der Einfluß der Methylgruppe ist nach den Ostwald'schen Versuchen an Derivaten der α, β, β′-Tricarbonsäure von der γ-Stellung aus der größte.

### Lutidintricarbonsäureimid.

Durch Erhitzen des Ammonsalzes der Lutidintricarbonsäure auf 160 bis 170° bis zur Gewichtskonstanz entsteht das Ammonsalz der Imidsäure, aus der wässerigen Lösung desselben fällt beim Einleiten von schwefliger Säure die freie Imidsäure in kurzen, durch Verunreinigung gelb gefärbten Prismen aus. Bei raschem Umkrystallisieren aus Wasser bleibt das Imid größtenteils unverändert und ist so in breiten, farblosen Prismen mit 1 Molekül Krystallwasser erhältlich.

Das Imid der Lutidintricarbonsäure hat keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich unter Bräunung oberhalb einer Temperatur von 300°.

0·2302 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0183 *g*.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_8O_4N_2+H_2O$ |
|---|---|---|
| $H_2O$ ..... | 7·94 | 7·57 |

0·2881 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 32·8 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 740 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_8O_4N_2$ |
|---|---|---|
| N ..... | 12·6 | 12·73 |

Nach den Versuchen von H. Meyer[1] lassen sich die meisten Säureimide in der Siedehitze verzögert titrieren, indem sie durch Wasseraufnahme in Säureamide übergehen.

Das Imid der Lutidintricarbonsäure läßt sich in dieser Weise nicht titrieren, die Substanz verbraucht zunächst ent-

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 913 (1900).

sprechend der vorhandenen freien Carboxylgruppe ein Äquivalent Lauge bei längerem Stehen der Lösung, rascher beim Kochen, nimmt der Titer zu; der Grenzpunkt, bei welchem die Aufspaltung des Imids beendet ist, läßt sich indes nicht erkennen.

0·1660 *g* Substanz, fein gepulvert und in Wasser suspendiert, verbrauchten zur Neutralisation 7·7 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge; berechnet für eine einbasische Säure 7·65 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden weitere 0·6 $cm^3$ Lauge verbraucht. Bei darauffolgendem Kochen der Lösung wurden unter sukzessivem Zusatz von Alkali im Verlaufe von 2 Stunden im ganzen 18·5 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge verbraucht. Nach dieser Zeit blieb der Titer annähernd stationär; berechnet für eine zweibasische Säure 15·1 $cm^3$, für eine dreibasische Säure 22·65 $cm^3$ zehntelnorm. Lauge.

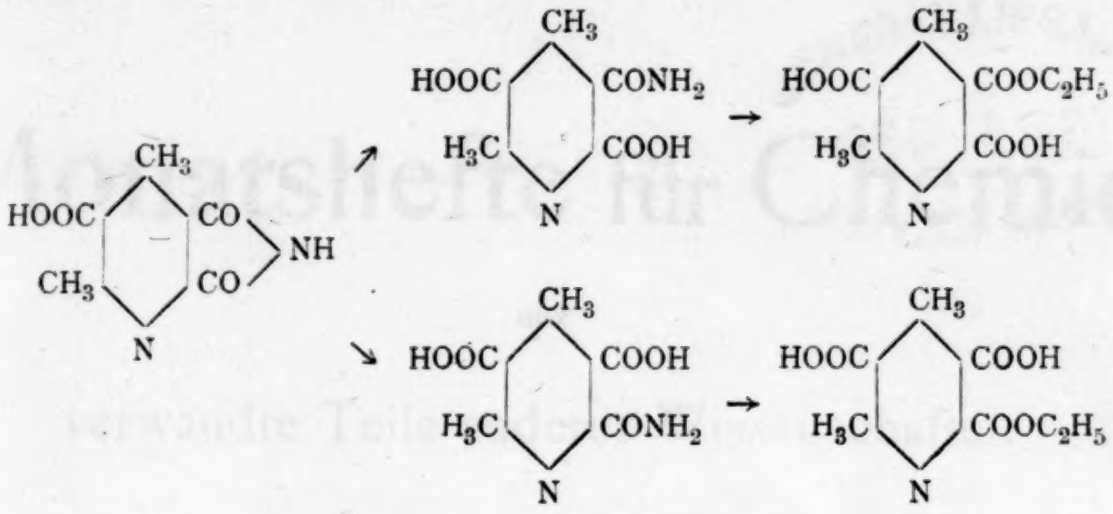
Bei der Aufspaltung von Imiden asymmetrischer Dicarbonsäuren durch Wasser ist das Entstehen zweier isomerer Amidsäuren zu erwarten, die Bildung der verschiedenen Amidsäuren dürfte dabei ähnlichen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sein wie die Bildung der isomeren Estersäuren aus asymmetrischen Anhydriden. Um den Reaktionsverlauf im vorliegenden Falle zu untersuchen, haben wir von der leichten Überführbarkeit der Säureamide in Ester beim Erhitzen derselben mit Alkohol unter Druck Gebrauch gemacht.

Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Partie des Imids der Lutidintricarbonsäure mit zehntelnorm. Lauge neutralisiert, die Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt[1] und nach dem Erkalten die Aminsäuren durch Einleiten von schwefliger Säure gefällt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen mit Alkohol im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt, hierauf der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert.

---

[1] Nach unseren bei der Titration des Imids gemachten Erfahrungen steigt der Titer einer mit zehntelnormaler Lauge neutralisierten Lösung der Substanz nach halbstündigem Erhitzen um nahezu das Doppelte; es ließ sich daher erwarten, daß nach diesem Zeitpunkt die Aufspaltung des Imids beendet sein würde.

Nach längerem Stehen schieden sich reichlich Krystalle ab, die sich als ein Gemisch annähernd gleicher Mengen von Lutidintricarbonsäure-α- und β-Ester erwiesen.




Die Aufspaltung des Imids der Lutidintricarbonsäure vollzieht sich demnach in der von uns bezeichneten Richtung, das Entstehen annähernd gleicher Mengen von α- und β-Aminsäure läßt sich übrigens auch aus dem Ergebnis der Titration des Imids erschließen.

Wir haben gesehen, daß der Zeitpunkt, in welchem die Aufspaltung beendet ist, maßanalytisch nicht erkennbar war. Der Titer wurde beim Kochen der Lösung erst nach Verbrauch einer Menge von Alkali stationär, die ungefähr in der Mitte lag zwischen der für eine zweibasische und dreibasische Säure berechneten Menge. Die α-Aminsäure wird, wie gezeigt wurde, beim Kochen mit Wasser leicht verseift, die β-Aminsäure, welche wir bisher in reinem Zustande nicht dargestellt haben, wird als sterisch behindertes Amid schwer verseift werden. Liegt nun ein Gemisch gleicher Teile beider Substanzen vor, so wird bei der Titration einer in anhaltendem Sieden erhaltenen, vorher neutralisierten Lösung des Gemisches offenbar nur die Hälfte der zur Verseifung der Säureamidgruppen berechneten Menge von Alkali erforderlich sein, wie dies tatsächlich der Fall ist.

Die bei der Aufspaltung von asymmetrischen Säureimiden obwaltenden Gesetzmäßigkeiten beabsichtigen wir näher zu studieren.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920

# Monatshefte für Chemie

und

## verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

38. Band, 7. und 8. Heft

(Mit 5 Textfiguren)

(Ausgegeben am 17. Oktober 1917)

Wien, 1917

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

# Inhalt


Seite

**Wenzel F.**, Die Valenzen des Stickstoffes. (Mit 4 Textfiguren) . . . . 267

**Rothmund V.** und **Burgstaller A.**, Die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd. (Mit 1 Textfigur) . . . . . 295

**Skrabal A.**, Zur Kinetik der alkalischen Verseifung der Kohlensäureester . 305

**Zellner J.**, Zur Chemie der höheren Pilze. XII. Mitteilung. Über *Lenzites sepiaria* Sw., *Panus stypticus* Bull. und *Exidia auricula Judae* Fr. . . . . 319

**Fuchs W.**, Über die Substitutionsprodukte der Aminophenole und ihrer Derivate . . . . . 331

**Meyer H.** und **Hofmann A.**, Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe (dritte Mitteilung) . . . . . 343


---

## Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

**Bamberger M.** und **Klimburg H. v.**, Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (IX. Abhandlung.)

**Kremann R.** und **Breymesser H.**, Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. VIII. Mitteilung. Über die bei gewöhnlicher Temperatur unter höheren Wasserstoffdrucken erhaltenen kathodischen Abscheidungen von Eisen und Eisen—Nickellegierungen. (Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren.)

**Kremann R.** und **Petritschek B.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. X. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte von *p*-Toluidin, beziehungsweise Harnstoff und Nitroderivaten des Benzols. (Mit 4 Textfiguren.)

**Kremann R.** und **Petritschek B.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XI. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Phenol, beziehungsweise den drei isomeren Nitrophenolen einerseits, den drei isomeren Phenylendiaminen andrerseits. (Mit 12 Textfiguren.)

**Kremann R.** und **Wenzing M.**, Das ternäre System Phenol—Acetamid—Äthylalkohol und das binäre System Phenol—Benzamid, mit einem Beitrag zur Theorie des »Umkrystallisierens«. (Mit 7 Textfiguren.)

**Kremann R.** und **Wenzing M.**, Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden. I. Mitteilung. Die Untersuchung der Reaktion $(C_6H_5.CO)_2O + C_6H_0CONH_2 \rightarrow 2C_6H_5COH + C_6H_5CN$ vermittels phasentheoretischen Methoden. (Mit 2 Textfiguren.)

# Die Valenzen des Stickstoffes

Von

**Franz Wenzel**

**Aus dem Laboratorium für Organische Chemie an der k. k. Deutschen Technischen Hochschule in Prag**

**(Mit 4 Textfiguren)**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1917)**

Die zahlreichen sehr verdienstvollen Arbeiten namhafter organischer Chemiker über die Derivate des fünfwertigen Stickstoffes vermögen noch immer keine einwandfreie Vorstellung von den Eigentümlichkeiten der Stickstoffvalenzen zu geben, da sie zumeist auf dem Dogma von der Gleichwertigkeit von vier Valenzen in bezug auf die fünfte aufgebaut sind. Diese Annahme wird gegenwärtig am besten versinnbildlicht durch die Stickstoffmodelle von C. Willgerodt[1] und von C. A. Bischoff.[2] Diese lassen verschiedenartige Isomeriefälle möglich erscheinen, weshalb sich Cohen, Marshall und Woodmann,[3] allerdings aussichtslos, bemühen, auf experimentellem Wege eine Entscheidung zwischen beiden herbeizuführen.

Der Satz von der Gleichwertigkeit der vier Valenzen erweist sich nämlich als eine Irrlehre, da er auf einem Trugschlusse aufgebaut ist.

V. Meyer und M. Lecco[4] glaubten die Gleichwertigkeit bewiesen zu haben, indem sie Dimethyldiäthylammoniumjodid

---

1 Journ. pr. Chemie, *37*, 450 (1888).

2 Ber., *23*, 1971 (1890).

3 Journ. Chem. Soc. London, *107*, 887 (1915).

4 Ann., *180*, 173 (1876).

einerseits aus Dimethylamin und Jodäthyl, andrerseits aus Diäthylamin und Jodmethyl herstellten und Identität der beiden entstandenen Produkte feststellten. Dieser Beweis kann jedoch nur insolange als solcher gelten, als man eben die Gleichwertigkeit voraussetzt. Tut man dies jedoch nicht, sondern bezeichnet die Valenzstellen mit 1, 2, 3, 4 und nimmt an, daß die Alkyle auch in dieser Reihenfolge eintreten, so stellt sich der Beweis in folgender Form dar:

$$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ CH_3 & CH_3 & C_2H_5 & C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ C_2H_5 & C_2H_5 & CH_3 & CH_3 \end{array}$$

Identität der beiden Produkte tritt nicht nur ein, wenn $1 = 2 = 3 = 4$ gesetzt wird, sondern auch, wenn $1 = 4$ und $2 = 3$ oder $1 = 3$ und $2 = 4$ ist.

Als festgestellt kann also betrachtet werden:

I. Von vier Valenzen des Stickstoffes treten in den Ammoniumverbindungen je zwei paarweise gleich auf.

Wie tief die Lehre von der Gleichwertigkeit der vier Stickstoffvalenzen in das Bewußtsein der Chemiker eingedrungen war, geht deutlich daraus hervor, daß E. Wedekind[1] 1906 in Übereinstimmung mit den Zeitgenossen die Widersprüche gegen diese Theorie einfach erledigen konnte im Sinne des Satzes: Was sich nicht fügt, beruht auf Irrtum oder Dimorphie.

Bezüglich der fünften Valenz des Stickstoffes in den Ammoniumverbindungen vermögen die physikalisch-chemischen Eigenschaften derselben gewisse Anhaltspunkte zu liefern. Es ist nämlich aus ihnen ersichtlich, daß der Eintritt des dritten Alkyls wesentliche Unregelmäßigkeiten verursacht, wie aus den Leitfähigkeiten der Ammoniumbasen einerseits und aus den Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Addition von Halogenalkyl an Ammoniak und an die Alkylamine andrerseits hervorgeht.

---

[1] Ber., *39*, 485 (1906).

| | Dissoziationskonstanten nach Bredig[1] |
|---|---|
| $NH_4OH$ | 0·0023 |
| $CH_3NH_3OH$ | 0·050 |
| $(CH_3)_2NH_2OH$ | 0·074 |
| $(CH_3)_3NHOH$ | 0·0074 |
| $(CH_3)_4NOH$ | groß |

| | Geschwindigkeitskonstanten nach Menschutkin[2] |
|---|---|
| $NH_3 + C_2H_5Br$ | 124 |
| $CH_3NH_2 + C_2H_5Br$ | 490 |
| $(CH_3)_2NH + C_2H_5Br$ | 1534 |
| $(CH_3)_3N + C_2H_5Br$ | 1053 |

Die Leitfähigkeit nimmt bei Eintritt der Alkyle in die Stellen 1, 2 und 4 zu, in 3 ab; analog nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit für die Addition des Alkyls an Stelle 1, 2 und 4 regelmäßig, für Stelle 3 aber überaus stark zu. Dieses Verhalten ist mit der paarweisen Gleichheit der vier Valenzen nicht verträglich; es erscheint vielmehr der Schluß gerechtfertigt:

II. Die vier Stickstoffvalenzen verteilen sich zur fünften auch im Verhältnisse 1 : 3.

Wenn aber die Gruppierung der vier Valenzen zur fünften Valenz im Verhältnisse 2 : 2 und auch im Verhältnisse 1 : 3 erfolgt, kann sich die fünfte Valenz nicht immer an der gleichen Valenzstelle befinden und es folgt daraus:

III. Als »fünfte Valenz« tritt nicht immer die gleiche Valenz des Stickstoffatoms auf.

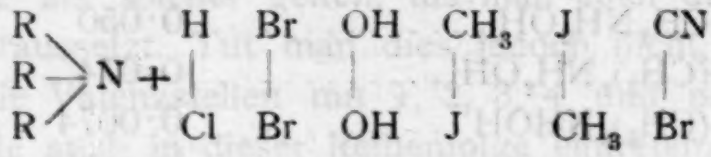
Dieses Verhalten des Stickstoffatoms in seinen verschiedenen Verbindungen kann eine Erklärung finden, wenn wir

---

[1] Z. physik. Ch., *13*, 294 (1894).

[2] Z. physik. Ch., *17*, 221 (1895).

die Reaktionen der Trialkylamine mit Halogenwasserstoff, mit Halogen, mit Wasserstoffsuperoxyd, mit Halogenalkyl, mit Bromcyan etc.

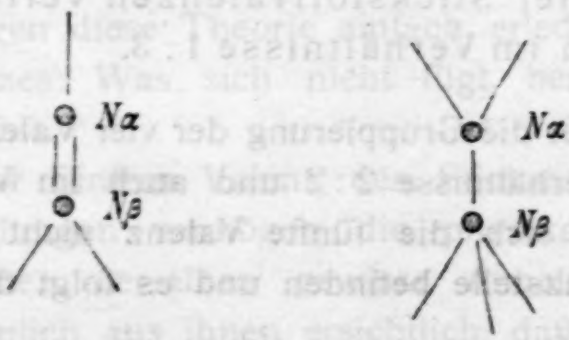



ins Auge fassen, bei welchen sich die genannten Verbindungen an das Amin leicht anlagern. Diese auffallende Additionsfähigkeit der Amine erinnert vollkommen an das Verhalten der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen.

Es möge daher der Versuch gestattet sein, die Eigentümlichkeiten des Stickstoffatoms durch die

**Annahme einer Doppelbindung im dreiwertigen Stickstoffatome**

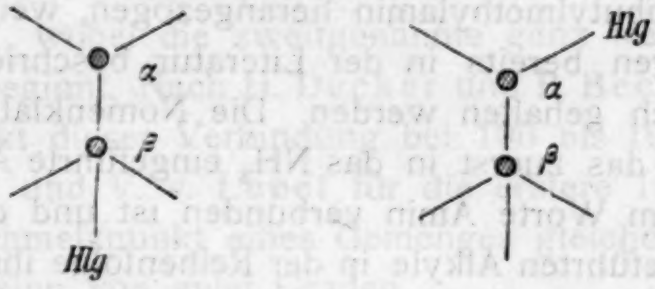
selbst zu erklären, wobei der Übergang in den fünfwertigen Zustand als ein Aufgehen der Doppelbindung erscheinen würde. Dies setzt aber wieder voraus, daß das Stickstoffatom zweiteilig sein müßte, aufgebaut aus zwei Kernen N α und N β, welche im dreiwertigen Zustande durch eine Doppelbindung, im fünfwertigen durch eine einfache Bindung verknüpft sind, wie es die Bilder darstellen:




Von den Stickstoffvalenzen trägt also im dreiwertigen Zustande der N α-Kern eine, der N β-Kern zwei, im fünfwertigen Zustande der N α-Kern zwei und der N β-Kern drei.

Wir wollen nun sehen, inwieweit diese Hypothese den oben aufgestellten Forderungen bezüglich der Valenzen des fünfwertigen Stickstoffatoms gerecht zu werden vermag. Die paarweise Gleichheit ist sofort zu erkennen, wenn die »fünfte«

Valenz z. B. in Bindung mit Halogen sich am β-Kerne befindet, die Gruppierung 1 : 3 tritt ein, wenn das Halogen mit dem α-Kerne verbunden ist.




Damit ist gleichzeitig die Erklärung der Strukturisomerien am fünfwertigen Stickstoff gegeben, welche bisher beträchtliche Schwierigkeiten bot; die optische Isomerie der quaternären Ammoniumverbindungen aber findet die gleiche Darstellungsweise, wie sie gegenwärtig für die optisch-aktiven Kohlenstoffverbindungen gebräuchlich ist, indem der N β-Kern die Rolle eines Asymmetriezentrums übernimmt.

Wenn die Hypothese vom zweikernigen Stickstoffatom in der Tat das chemische Verhalten des Stickstoffes darzustellen vermag, würden Stickstoffisomerien nicht erst bei den quaternären Ammoniumverbindungen, sondern schon bei den Aminen auftreten müssen. Es wäre dann zu erwarten die Existenz von zwei isomeren Monoalkylaminen, den N α- und den N β-Alkylaminen, und von zwei isomeren Dialkylaminen mit gleichen Alkylen, und zwar der N α β-Dialkylamine und der N β-Dialkylamine; bei zwei verschiedenen Alkylen $A_1$ und $A_2$ aber sind drei isomere Dialkylamine denkbar, nämlich das N α $A_1$ N β $A_2$-Amin, das N α $A_2$ N β $A_1$-Amin und das N β $A_1$ $A_2$-Amin. Für die Trialkylamine endlich ergeben sich die folgenden Möglichkeiten: Bei gleichen Alkylen eine Verbindung; bei zweierlei Alkylen $A_1$ und $A_2$ zwei Gruppen von je zwei Isomeren, das N α $A_1$ N β $A_2$ $A_2$-Amin und das N α $A_2$ N β $A_1$ $A_2$-Amin, beziehungsweise das N α $A_1$ N β $A_1$ $A_2$-Amin und das N α $A_2$ N β $A_1$ $A_1$-Amin; bei drei verschiedenen Alkylen $A_1$, $A_2$, $A_3$ drei Isomere, das N α $A_1$ N β $A_2$ $A_3$-Amin, das N α $A_2$ N β $A_1$ $A_3$-Amin und das N α $A_3$ N β $A_1$ $A_2$-Amin.

Es können daher zur Prüfung meiner Hypothese die Alkylamine, und zwar am besten zunächst die Dialkylamine

dienen. Ich habe, obwohl dies sicherlich nicht der bequemste Fall ist, hierfür das

**Methylisobutylamin**

und das Isobutylmethylamin herangezogen, weil diese beiden Verbindungen bereits in der Literatur beschrieben sind und für identisch gehalten werden. Die Nomenklatur ist so gewählt, daß das zuerst in das $NH_3$ eingeführte Alkyl unmittelbar mit dem Worte Amin verbunden ist und die Namen der später eingeführten Alkyle in der Reihenfolge ihrer Einführung nach links vorgesetzt werden.

Die oben genannten beiden Verbindungen sind bisher nur auf Umwegen dargestellt worden, da die direkte Einführung der Alkylgruppen in das Ammoniak und die Reindarstellung der Dialkylamine, besonders in dem vorliegenden Falle, erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

R. Strömer und V. v. Lepel[1] kondensierten Methylamin mit Isobutyraldehyd zu Isobutylidenmethylamin und gelangten daher durch Reduktion dieser Base zum Isobutylmethylamin.

H. Decker und P. Becker[2] stellten aus Isobutylamin und Benzaldehyd das Benzalisobutylamin dar und addierten an dasselbe Jodmethyl; das entstandene Anlagerungsprodukt zerlegten sie durch Wasserdampfdestillation in Benzaldehyd und das Jodhydrat von Methylisobutylamin.

Aus ihren Angaben ist nur ein kleiner Unterschied in den Platindoppelsalzen zu erkennen. Ich habe daher diese hergestellt, um sie unmittelbar miteinander zu vergleichen. Für den vorliegenden Zweck habe ich die beiden Basen aus Ammoniak und den Halogenalkylen bereitet und einerseits zuerst Methyl und dann Isobutyl, andrerseits zuerst Isobutyl und dann Methyl eingeführt. Die beiden Basen wurden rein isoliert, dann in die Chlorhydrate und diese in die Platindoppelsalze verwandelt. Dieselben zeigen bei direktem Vergleiche deutliche Unterschiede, und zwar:

Aus alkoholischer Lösung krystallisieren sie in verschiedenen Formen. Durch Fällen der absolut alkoholischen

---

[1] Ber., *29*, 2115 (1896).

[2] Ann., *385*, 373 (1913).

Lösungen durch Äther scheiden sich beide Isomere in Nädelchen aus, welche beim Isobutylmethylamin gelb, beim Methylisobutylamin viel feiner und blaßrot sind, wie in der Literatur beschrieben. Der Schmelzpunkt beider Verbindungen liegt bei 191 bis 192°, wobei die zweitgenannte ganz wenig höher zu schmelzen beginnt. Nach H. Decker und P. Becker liegt der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 196 bis 197°, wogegen R. Strömer und V. v. Lepel für die erstere 192° angeben. Der Mischschmelzpunkt eines Gemenges gleicher Teile ergab eine Depression von zwei Graden.

Ein zweiter Fall, bei welchem allerdings die Unterschiede zwischen den beiden N-Isomeren wesentlich geringere sind, liegt mit bewunderungswürdiger Sorgfalt vollständig durchgearbeitet bereits in der Literatur vor. Er findet sich in der Arbeit »Über das Morphin« von Zd. H. Skraup und D. Wiegmann.[1] Dieselben haben durch Erhitzen von Morphin mit alkoholischem Kali eine Aminbase $C_3H_9N$ erhalten und genau charakterisiert. Da dieselbe nach ihren Eigenschaften nur das damals noch unbekannte

**Äthylmethylamin**

sein konnte, haben sie zum Zwecke der Identifizierung dieses aus Äthylamin und Jodmethyl synthetisch dargestellt. Entsprechend der Reihenfolge des Alkyleintrittes ist das so gewonnene sekundäre Amin nach der hier durchgeführten Bezeichnungsweise als Methyläthylamin anzusprechen. Da die Eigenschaften der Derivate der Base aus Morphin und des synthetischen Methyläthylamins im wesentlichen übereinstimmten, halten sie die beiden Verbindungen für identisch, verschweigen aber keineswegs das Auftreten kleiner Abweichungen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

| | Base aus Morphin | Methyläthylamin |
|---|---|---|
| Siedepunkt ..... | 34 bis 35° | — |
| Chlorhydrat ..... | wasserhelle Krystalle | Tafeln |
| Schmelzpunkt..... | 132 bis 133° | 126 bis 127° |

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 101 (1889).

| | Base aus Morphin | Methyläthylamin |
|---|---|---|
| Saures Oxalat ..... | weiße Nadeln | weiße Nadeln |
| Schmelzpunkt ..... | 154 bis 155° | 154° |
| Golddoppelsalz ..... | lange Nadeln | lange Nadeln |
| Schmelzpunkt ..... | 179 bis 180° | 179 bis 180° |
| Platindoppelsalz ..... | in Ansehen und Löslichkeit identisch | |
| Schmelzpunkt ..... | 207 bis 208° | 208° |

Der Siedepunkt des synthetischen Methyläthylamins ist nicht bestimmt worden, weil es eben ungemein schwierig war, auf synthetischem Wege eine hierfür genügende Menge des Produktes rein zu gewinnen; doch würde auch dieser wahrscheinlich dem Siedepunkte der Base aus Morphin außerordentlich nahe liegen.

Abweichungen in den Eigenschaften konnten nur beobachtet werden beim Schmelzpunkte des Chlorhydrates und in der Krystallform des Platindoppelsalzes. Skraup und Wiegmann sagen über die Chlorhydrate: »Das synthetische Amin lieferte ein Chlorhydrat, das in Tafeln krystallisiert, die jenen des Salzes aus Morphin sehr ähnlich waren, deren Schmelzpunkt aber konstant niederer, bei 126 bis 127° lag,« und bezüglich der Chloroplatinate: »Es hat sich herausgestellt, daß die beiden Substanzen äußerst ähnlich, aber nicht völlig gleich krystallisieren«. K. Lippitsch bemerkt zur Krystallmessung: »Da die beiden Verbindungen dieselben Formen aufweisen und nur die Differenz des einen Winkels von 2° vorliegt, sind sie wohl krystallographisch identisch.«

Nach diesen Beobachtungen kann man aber auch die beiden Reihen von Verbindungen als verschieden ansehen und die Unterschiede zwischen denselben auf N-Isomerie zurückführen, indem man die Base aus Morphin als Äthylmethylamin betrachtet, während das synthetische »Äthylmethylamin« von Skraup und Wiegmann, wie dies bereits oben geschehen, entsprechend seiner Darstellung richtig als Methyläthylamin von jenem zu unterscheiden ist. Diese Schlußfolgerung läßt sich aus der Literatur aber noch weiter bekräftigen, da auch das Äthylmethylamin bereits synthetisch

dargestellt wurde. O. Hinsberg[1] hat aus Methylamin mittels Benzolsulfonsäurechlorid das Benzolsulfonsäuremethylamid bereitet und dieses durch Erwärmen mit Jodäthyl in das Benzolsulfon der sekundären Base übergeführt, aus welchem durch Erhitzen mit Salzsäure das Chlorhydrat des Äthylmethylamins gewonnen wurde. Er erwähnt jedoch weder die Arbeit von Skraup und Wiegmann, obwohl diese zwei Jahre vorher erschienen war, noch schien für seine Zwecke eine genauere Kennzeichnung seiner Base erforderlich gewesen zu sein; immerhin genügen aber seine Angaben, dank der sorgfältigen Untersuchung von Skraup und Wiegmann, für die Entscheidung der hier vorliegenden Frage. Von Konstanten gibt er den Siedepunkt der Base zu 33 bis 34° (unkorrigiert) an, was mit dem Befunde von Skraup und Wiegmann für die Base aus Morphin genügend übereinstimmt, und den Schmelzpunkt des Chlorhydrats mit 126 und 130°. Da Skraup und Wiegmann festgestellt haben, daß der Schmelzpunkt des Methyläthylaminchlorhydrats nicht über 127° steigt, ist es wahrscheinlich, daß das Chlorhydrat von Hinsberg mit dem Chlorhydrat der Base aus Morphin identisch und diese daher das Äthylmethylamin ist.

Eine weitere Bestätigung erfahren meine hier gezogenen Schlüsse durch eine sehr zuverlässige Arbeit von F. Wagner,[2] welcher für krystallographische Zwecke das Äthylmethylamin Hinsberg's nach dessen Verfahren machen wollte, jedoch nicht wie dieser Methylamin und Jodäthyl, sondern Äthylamin und Jodmethyl anwendete und daher Methyläthylamin erhielt. Er bestimmte den Schmelzpunkt des Chlorhydrats zu 126 bis 128°, was den Angaben von Skraup und Wiegmann für dieses Isomere entspricht, und erwähnt dabei ausdrücklich den Schmelzpunkt 126 bis 130°, den Hinsberg für das andere Isomer angegeben hat.

Durch die vorstehend angeführten Tatsachen ist also die Verschiedenheit der Stelle 1 und 2 in den Aminen bewiesen. Zur vollständigen Aufklärung der Substitutionsverhältnisse im

---

[1] Ann. d. Chemie, *265*, 180 (1891).

[2] Zeitschrift f. Krystallographie, *43*, 162 (1907).

Ammoniak ist es nun noch erforderlich, die Beziehungen der Stelle 3 zu den Stellen 1 und 2 zu ermitteln, was durch Einführung eines dritten Substituenten leicht möglich ist.

Als Material für diese Untersuchung wurde gewählt das

**Diäthylbenzylamin.**

Dasselbe wurde auf den drei möglichen direkten Wegen dargestellt durch aufeinanderfolgende Einführung der Alkyle in das Ammoniak, und zwar an die

| Valenzstellen: | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| I. | Benzyl | Äthyl | Äthyl |
| II. | Äthyl | Benzyl | Äthyl |
| III. | Äthyl | Äthyl | Benzyl |

Die gewonnenen Basen wurden in die Platindoppelsalze übergeführt, deren Analyse ergab:

| | | |
|---|---|---|
| I. 0·1852 *g* Substanz, 0·0488 *g* Pt, 26·35 % Pt. | Berechnet für | |
| II. 0·2014 *g* Substanz, 0·0533 *g* Pt, 26·45 % Pt. | $C_{22}H_3N_{26}Cl_6Pt$ | |
| III. 0·1766 *g* Substanz, 0·0468 *g* Pt, 26·50 % Pt. | 26·52 % Pt. | |

Nach ihren Eigenschaften erwiesen sich die Platinsalze II und III als identisch und völlig verschieden vom Platinsalze I. Es wurde also durch die obigen Reaktionsfolgen das Diäthylbenzylamin auf einem Wege, das Benzyldiäthylamin auf zwei Wegen erhalten.

Das Platinsalz des Diäthylbenzylamins krystallisiert aus wässeriger Lösung in einzelnen, derben, meßbaren Platten von gelbroter Farbe, welche sich an den Wänden und am Boden des Gefäßes ansetzen und leicht eine Größe von 5 bis 6 *mm* erreichen. Sie zeigen einen Schmelzpunkt von 199 bis 200° C., bei welchem gleichzeitig Zersetzung eintritt.

Das Chloroplatinat des Benzyldiäthylamins ist viel leichter löslich als das frühere und scheidet sich auch bei sehr langsamem Erkalten der Lösung in mikroskopischen Plättchen oder Nädelchen ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen und nur schwach rötlichbraun gefärbt sind. Nach dem Absaugen und Trocknen stellen sie zuweilen eine silberig glänzende Masse dar, welche schon durch den Lufthauch beim

Sprechen zum Aufstäuben gebracht wird, was bei einem Platinsalze gewiß eine überraschende Erscheinung ist. Der Schmelzpunkt, gleichzeitig Zersetzungspunkt, liegt ein wenig niedriger als der des Isomeren, nämlich bei 198 bis 199° C.

Aus diesem Befunde ergibt sich, daß die Valenzstellen 2 und 3 gleichwertig sind und verschieden von der Stelle 1. Es folgt aber auch weiter daraus, daß die Valenzstelle 1 sich am α-Kern befindet, daß also das in das Ammoniak zuerst eintretende Alkyl an den N α-Kern tritt.

Durch die vorstehend angeführten experimentellen Untersuchungen, über deren Einzelheiten in einem anderen Zusammenhange noch berichtet werden wird, ist also der Beweis erbracht für den Satz:

IV. Von den Valenzen des dreiwertigen Stickstoffes unterscheidet sich eine von den beiden anderen.

Faßt man nun alle hier erkannten Beziehungen zwischen den

**Valenzen des Stickstoffatoms**

zusammen und zieht auch das in den später angeführten Beispielen 1 und 3 dargestellte Verhalten derselben in Betracht, so gelangt man zu dem Ergebnisse:

V. Die Valenzen des Stickstoffes bilden zwei Gruppen von untereinander gleichen Valenzen; die eine Gruppe umfaßt zwei Valenzen, die andere drei. Beim Übergang des fünfwertigen Stickstoffes in den dreiwertigen verschwindet von jeder Gruppe eine Valenz.

Wenn wir endlich auch auf die Funktionen der Stickstoffvalenzen in den Stickstoff-Sauerstoffverbindungen namentlich in der Salpetersäure und in der salpetrigen Säure Rücksicht nehmen, so führt eine einheitliche Beurteilung zu dem Schlusse:

VI. Alle Valenzen des Stickstoffes sind amphoter; sie können elektropositiv und elektronegativ auftreten.

In welchem Sinne sie sich betätigen, dies hängt ab einerseits von der Natur der Stoffe, mit welchen der Stickstoff oder Verbindungen desselben in Reaktion gebracht werden, andrerseits von der Art der Atome oder Atomgruppen, mit welchen das Stickstoffatom bereits verbunden ist. Am dreiwertigen Stickstoffatom erscheinen in der salpetrigen Säure drei positive Valenzen, in den Nitrosoverbindungen zwei positive und eine negative, im Hydroxylamin eine positive und zwei negative, im Ammoniak und in den Aminen drei negative; der fünfwertige Stickstoff entwickelt in der Salpetersäure fünf positive Valenzen, in den Nitroverbindungen vier positive und eine negative, in den Isonitrokörpern drei positive und zwei negative, in den Aminbromiden und den Aminoxyden zwei positive und drei negative, in den Ammoniumverbindungen eine positive und vier negative. Die Betätigung der Valenzen im negativen Sinne scheint begrenzt; werden vier Valenzen negativ beansprucht, so kann die fünfte in den Verbindungen nur mehr positiven Charakter zeigen. Da aber die fünfte Valenz in den Ammoniumverbindungen entsprechend der Art der in Betracht kommenden Alkylgruppen sowohl am N $\alpha$-Kern als auch am N $\beta$-Kern auftreten kann, wie in den späteren Beispielen noch weiter ausgeführt wird, ist ersichtlich, daß auch alle fünf Valenzen, allerdings nicht gleichzeitig, negativ auftreten können.

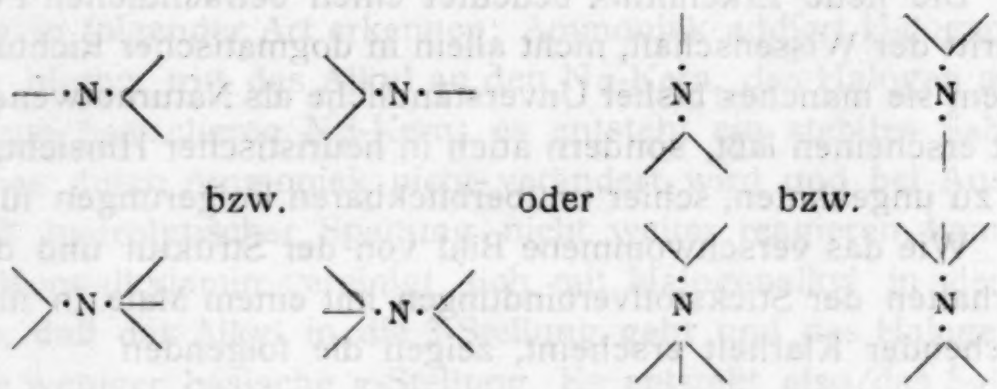
Die Resultate der chemischen Forschung bewirken hier also eine bemerkenswerte Annäherung der chemischen Beurteilung der Valenz an die physikalische Auffassung[1] derselben. Daß die Valenzen amphoter ausgebildet sind, scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein; wir finden diese nicht nur am Kohlenstoff bei allen vier Valenzen wieder, selbst das Chlor, welches in der Salzsäure als der Typus des negativen Ions gilt, vermag es in der unterchlorigen Säure als positives Ion zu fungieren. Der Charakter der einzelnen Valenzen der verschiedenen Elemente, wie er in ihren Verbindungen sich zeigt, beziehungsweise angenommen wird, scheint aber wesentlich durch den Bau der Atome beeinflußt zu sein.

[1] Jahrb. d. Rad. u. Elektr., *5*, 124 (1908).

Es erübrigt nun noch, kurz auf die

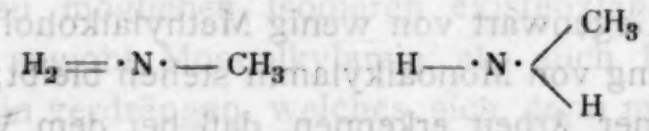
**Schreibweise und Benennung**

der Stickstoffverbindungen hinzuweisen, insofern sie durch die aufgefundene Isomerie der Amine notwendig wird. Es dürfte sich empfehlen, wenigstens zunächst zur Unterscheidung von den bisherigen Formeln, soweit dies wünschenswert ist, an das Symbol des Stickstoffes rechts und links oder oben und unten, je nach der Anordnung der Formeln Punkte anzufügen, welche die beiden Kerne des Stickstoffatoms andeuten:



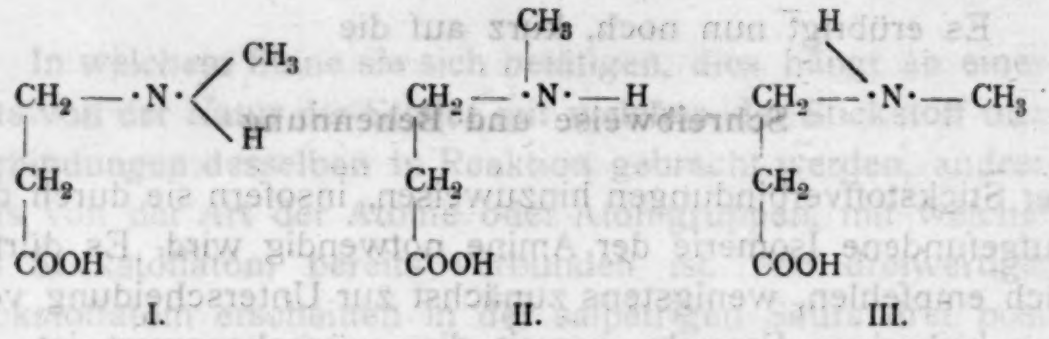

wobei für die Darstellung von Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffes von dem einen Punkte ein Valenzstrich, von dem anderen zwei Valenzstriche, in Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffes von dem einen zwei, von dem anderen drei Valenzstriche weggeführt werden.

In der Nomenklatur wird man bei einfachen Verbindungen mit den griechischen Buchstaben α und β auslangen, indem man z. B. unterscheidet das



α-Methylamin vom β-Methylamin

Bei komplizierten Verbindungen, in welchen die einfachen griechischen Buchstaben für die Bezeichnung der Kohlenstoffatome wie bisher verwendet werden, wird man die Valenzstellen des Stickstoffatoms als Nα- und Nβ-Stellen benennen müssen, wodurch allerdings etwas unübersichtliche Namen entstehen, wie z. B.



I. II. III.

β-Nβ-Methylamino-Nα-propionsäure (I), β-Nβ-Methylamino-Nβ-propionsäure (II) und β-Nα-Methylamino-Nβ-propionsäure (III).

---

Die neue Erkenntnis bedeutet einen beträchtlichen Fortschritt der Wissenschaft, nicht allein in dogmatischer Richtung, indem sie manches bisher Unverständliche als Naturnotwendigkeit erscheinen läßt, sondern auch in heuristischer Hinsicht, da sie zu ungeahnten, schier unüberblickbaren Folgerungen führt.

Wie das verschwommene Bild von der Struktur und dem Verhalten der Stickstoffverbindungen mit einem Male in überraschender Klarheit erscheint, zeigen die folgenden

## Beispiele.

### 1. Alkylierung von Ammoniak.

Versucht man, nach A. W. Hofmann in das Ammoniak durch Behandlung mit Halogenalkyl in wässeriger oder alkoholischer Lösung Alkyle einzuführen, so erhält man nebeneinander das Mono-, Di- und Trialkylamin und die Tetraalkylammoniumverbindung. Menschutkin[1] hat gezeigt, daß in benzolischer Lösung bei Gegenwart von wenig Methylalkohol die Reaktion bei der Bildung von Monoalkylamin stehen bleibt; es läßt sich aber aus seiner Arbeit erkennen, daß bei dem Versuche, das Monoalkylamin in das Dialkylamin in analoger Weise überzuführen, selbst bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln die Reaktion weiter geht. Er nimmt an, daß Löslichkeitsdifferenzen die Ursache sind.

Dieser merkwürdige Verlauf der Alkylierung von Ammoniak ist ganz klar, solange man sich vorstellt, daß einfach

---

[1] Z. f. physik. Ch., *17*, 193 (1895).

ein Wasserstoff nach dem anderen mit Halogen austritt und an seiner Stelle Alkyl eintritt. Er ist schwieriger zu begreifen, wenn man den wirklich stattfindenden Vorgang, Anlagerung von Halogenalkyl und Abspaltung von Halogenwasserstoff in Betracht zieht und er wird nach der alten Auffassung des Stickstoffatoms völlig unverständlich, wenn man die am Anfange vorliegender Arbeit angeführten Stärken der Ammoniumbasen berücksichtigt; denn es müßte danach im Dialkylamin eine Schwelle vorliegen, über welche die Reaktion in einem Zuge nicht hinweg kann.

Das neue Stickstoffatom läßt die sich abspielenden Vorgänge in folgender Art erkennen: Ammoniak addiert Halogenalkyl; hierbei tritt das Alkyl an den N$\alpha$-Kern, das Halogen an den nun basischeren N$\beta$-Kern; es entsteht ein stabiles Salz, welches durch Ammoniak nicht verändert wird und bei Ausschluß hydrolytischer Spaltung nicht weiter reagieren kann. Das Monoalkylamin vereinigt sich mit Halogenalkyl in dem Sinne, daß das Alkyl in die $\beta$-Stellung geht und das Halogen in die weniger basische $\alpha$-Stellung. Es entsteht also das Salz der schwächeren Dialkylammonium-N$\alpha$-Base, welche mit der viel stärkeren Dialkylammonium-N$\beta$-Base isomer ist. Während nun die Dialkylammonium-N$\beta$-Base stärker ist als die Monoalkylbase, kann diese aus dem Salze der schwächeren Dialkylammonium-N$\alpha$-Base leicht das Dialkylamin in Freiheit setzen, welches infolge der gerade hier sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit sofort Halogenalkyl addiert. Aus dem Salze der entstehenden Trialkylammonium-N$\alpha$-Base, welche allein von den beiden möglichen Isomeren existenzfähig zu sein scheint, kann sowohl Monoalkylamin als auch Dialkylamin das Trialkylamin verdrängen, welches sich dann mit Halogenalkyl zum Salze der starken quaternären Ammonium-N$\beta$-Base vereinigt.

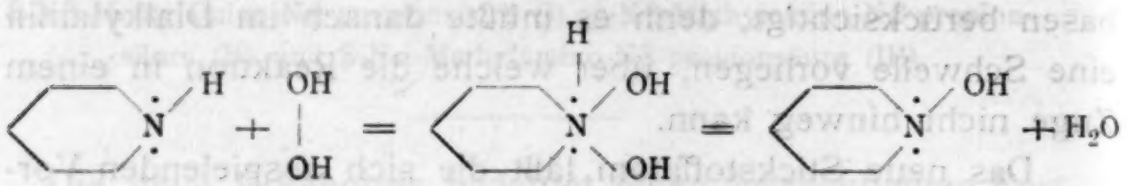
### 2. Sekundäre und tertiäre Amine.

Die scheinbar recht verwickelten Verhältnisse bei der Aufspaltung[1] des Piperidinringes durch Wasserstoffsuperoxyd,

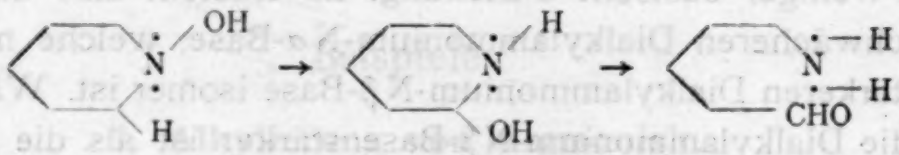
[1] R. Wolffenstein, Ber., *25*, 2781 (1892).

welche gegenwärtig in einer Reihe von Regeln zusammengefaßt sind, finden nun ihre einheitliche Erklärung, und zwar:

An das sekundäre Stickstoffatom lagert sich Wasserstoffsuperoxyd an; das dadurch entstehende Produkt ist wenig beständig, es tritt Wasserabspaltung ein, indem das beweglichere N$\alpha$-Hydroxyl mit dem N$\beta$-Wasserstoff austritt und ein N$\beta$-Hydroxylaminderivat entstehen muß.

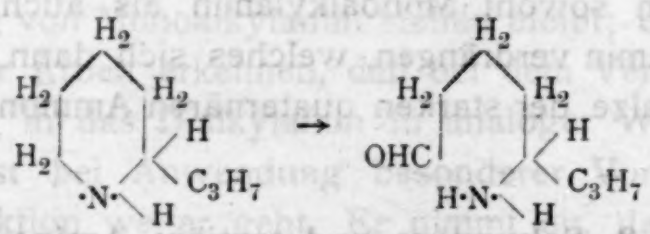


Das Hydroxylaminderivat erleidet nun eine Art Beckmann'scher Umlagerung, wobei das Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom von jenem Kohlenstoff, welcher in N$\alpha$-Bindung steht, seinen Platz tauscht und ein Oxypiperidin entsteht. Dieses geht durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms oder unter Anlagerung und Abspaltung von Wasser in einen Aldehyd über.



Die Bedingung für das Eintreten der Reaktion ist also nunmehr einfach die, daß in dem Molekül, welches einen Piperidinring enthält, eine Methylengruppe in N$\alpha$-Bindung sich befindet.

Da das Coniin auf diesem Wege Aminopropylvaleraldehyd[1] liefert, kommt ihm die Formel zu:



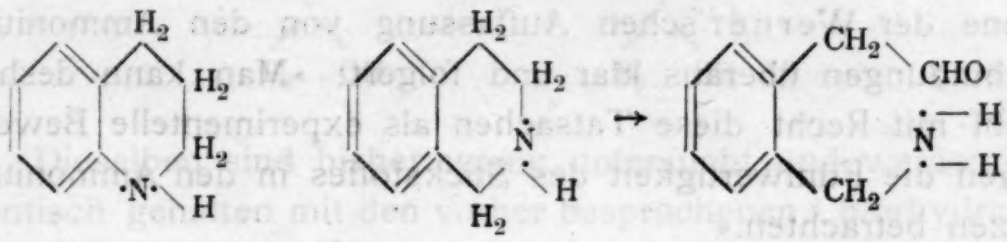
Coniin Aminopropylvaleraldehyd

Damit ist die Konfiguration dieses Alkaloids eindeutig festgelegt.

---

[1] R. Wolffenstein, Ber., *28*, 1459 (1895).

E. Maas und R. Wolffenstein[1] haben die auffallende Beobachtung gemacht, daß die Spaltung mit Wasserstoffsuperoxyd beim Tetrahydrochinolin (I) nicht eintritt, beim Tetrahydroisochinolin (II) aber einen Aldehyd liefert, von dem sie annehmen, daß er der *o*-Aminomethylphenylacetaldehyd (III) ist.



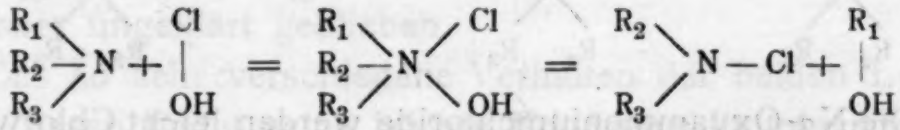
I. II. III.

Die vorstehenden Formeln lassen den Nichterfolg im ersten Falle voraussehen, weil in N$\alpha$-Bindung keine Methylengruppe vorhanden ist, und bestätigen im zweiten Falle die Richtigkeit der Annahme Wolffenstein's. Nach den vorstehenden Beispielen dürfte also das zweikernige Stickstoffatom der Alkaloidchemie wertvolle Dienste leisten.

Unüberwindlichen Schwierigkeiten steht die jetzige Theorie der Stickstoffverbindungen bei den Aminoxychloriden gegenüber. Nach R. Willstätter und F. Iglauer[2] entstehen bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf

**tertiäre Amine**

außerordentlich unbeständige Produkte, welche sogleich in ein Dialkylchloramin und einen Alkohol zerfallen im Sinne der Gleichung

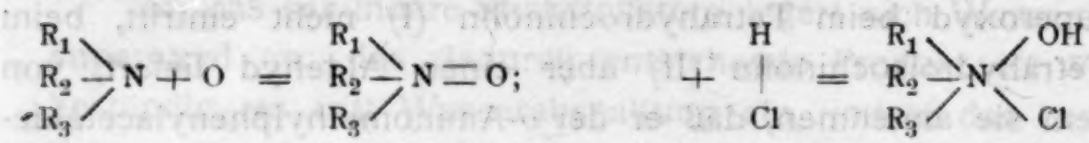


Im Gegensatze dazu stehen die von E. Bamberger und F. Tschirner[3] dargestellten Isomeren. Sie führten Trialkylamine mittels Wasserstoffsuperoxyd in die Aminoxyde über,

---

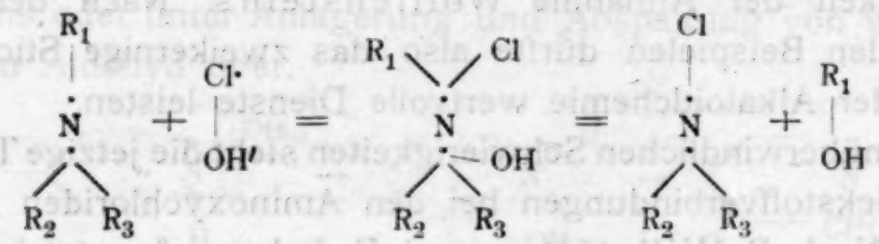
[1] Ber., *30*, 2189 (1897).
[2] Ber., *33*, 1636 (1900).
[3] Ber., *32*, 342 (1899).

welche leicht Chlorwasserstoff anlagern und dabei vollkommen beständige Verbindungen liefern:

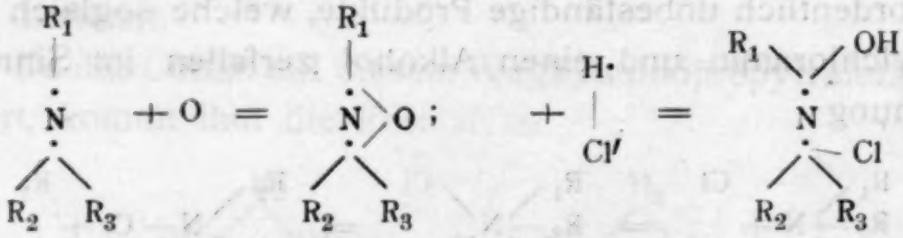


A. Hantsch[1] bespricht das experimentelle Material im Sinne der Werner'schen Auffassung von den Ammoniumverbindungen überaus klar und folgert: »Man kann deshalb wohl mit Recht diese Tatsachen als experimentelle Beweise gegen die Fünfwertigkeit des Stickstoffes in den Ammoniumsalzen betrachten.«

Man kann sie aber doch recht gut mit dem fünfwertigen Stickstoffatom erklären: Da das negative Ion der sich addierenden Verbindung vorwiegend an den Nβ-Kern tritt, können die im ersten Falle sich abspielenden Vorgänge dargestellt werden:



Durch den Eintritt des Chlor an den Nα-Kern wird $R_1$ sehr beweglich und spaltet sich mit OH ab. Im zweiten Falle entsteht ein beständiges Nβ-Chlorid:



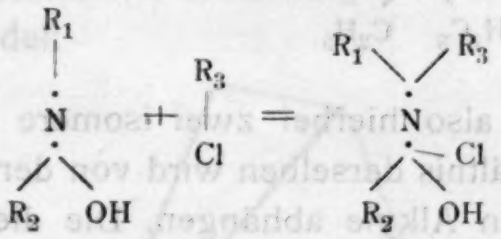
Die Nα-Oxyammoniumchloride werden leicht Chlorwasserstoff abspalten können unter Rückbildung der Aminoxyde, in seltenen Fällen und dann sehr schwer[2] kann auch Abspaltung von $R_1Cl$ erfolgen, wodurch Nα-Hydroxylaminderivate entstehen.

---

[1] Ber., *38*, 2161 (1912).

[2] Ber., *31*, 1556 (1898).

Es ist aber noch eine weitere Reihe von Isomeren möglich, für welche die jetzige Theorie schon gar keinen Platz mehr hat, nämlich die N β-Hydroxylaminderivate:



Dieselben sind bisher wenig untersucht und werden für identisch gehalten mit den vorher besprochenen Chlorhydraten der Aminoxyde.

### 3. Ammoniumbasen.

Le Bel[1] erhielt das Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyd in zwei Formen, indem er die Alkyle in der umgekehrten Reihenfolge, als sie im Namen erscheinen, in das Ammoniumhydroxyd einführte. Er unterschied sie als α- und β-Base. Die α-Base wird durch Schimmelpilze leicht angegriffen, wodurch eine linksdrehende Form zurückbleibt, die durch Säure mit der größten Leichtigkeit racemisiert wird. Die β-Base wird außerordentlich schwer und nur durch besonders kultivierte Pilze angegriffen; es bleibt dabei eine rechtsdrehende Form zurück, welche durch Säuren nicht racemisiert wird.

W. Markwald und A. v. Droste-Huelshoff[2] wollten die Resultate Le Bel's prüfen; sie führten aber die Alkyle in anderer Reihenfolge ein und konnten Spaltung nicht erreichen. Dies führte zu einem Widerspruche und die Angelegenheit ist bisher ungeklärt geblieben.

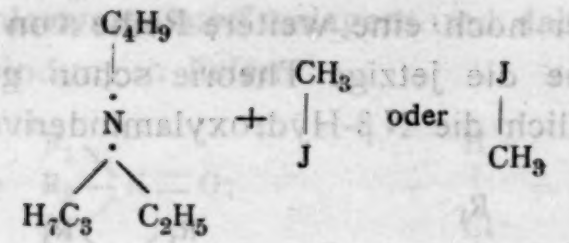
Das so sehr verschiedene Verhalten der beiden Le Belschen Basen findet seine leichte Erklärung in folgender Art:

Wird an das Äthylpropylisobutylamin, welches entsprechend der Aufeinanderfolge der Alkyleinführung die nachstehende Konfiguration hat, Methyljodid angelagert, so kann dies in zweierlei Sinn geschehen:

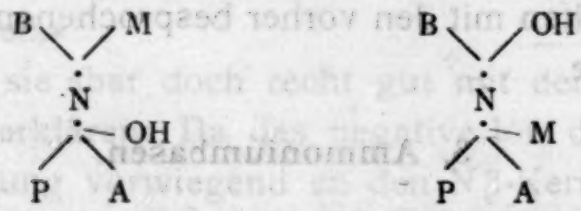
---

[1] Compt. rend., *112*, 724 (1891); *129*, 548 (1899).

[2] Ber., *32*, 560 (1899).



Es können also hierbei zwei isomere Jodide entstehen. Das Mengenverhältnis derselben wird von der Art und Stellung der verschiedenen Alkyle abhängen. Die diesen Jodiden entsprechenden Hydroxyde sind:



Le Bel's α-Base Le Bel's β-Base

A = Äthyl, B = *i*-Butyl, M = Methyl, P = Propyl

Le Bel's α-Base ist also als Hydroxylverbindung ein Nβ-Derivat, seine β-Base ein Nα-Derivat. Die α-Base ist für Pilze leicht angreifbar, weil sich am Asymmetriekern ein Hydroxyl befindet, und sie wird leicht racemisiert, weil außerdem das Hydroxyl von dort stark abdissoziiert wird. Bei der β-Base trifft beides nicht zu; daher ihr Verhalten.

Die Versuche Markwald's aber hätten niemals als ein Widerspruch gegen Le Bel's Arbeiten betrachtet werden können, da er die Alkyle in anderer Reihenfolge einführte. Le Bel[1] hat die Ursache des Versagens der von Markwald beabsichtigten Kontrolle richtig erkannt. Er hat übrigens auch schon die Gleichheit je zweier Valenzen am Stickstoff in Betracht gezogen.[2]

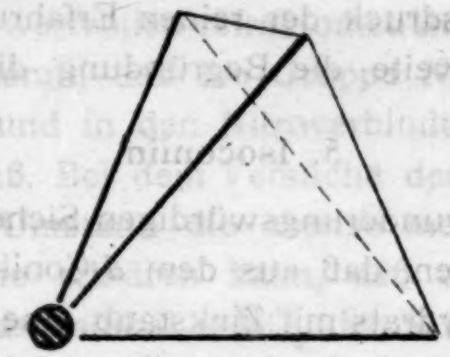
---

[1] Ber., *33*, 1003 (1900).

[2] Compt. rend., *112*, 726 (1891), Anmerkung.

## 4. Oxime.

Oxime existieren in zwei isomeren Formen, in der Syn- und in der Antiform. Zur Erklärung dieser Erscheinung dient ein Stickstoffmodell



bei welchem das Stickstoffatom in der Ecke eines Tetraeders und die Valenzen von dort längs der anschließenden Tetraederkanten verlaufend gedacht sind. Es ist dies eine Vorstellung, gegen die sich im ersten Moment wohl jedes physikalische Gefühl gelinde sträuben wird, wobei jedoch in keiner Weise der hohe Wert dieser Hypothese, welche von Hantsch und Werner eingeführt wurde, für die Entwicklung der organischen Chemie herabgesetzt werden soll und kann. Bei gleichmäßiger Verteilung von drei Punkten um einen vierten im Raume werden sie mit diesem in einer Ebene liegen müssen. Erst wenn in komplizierteren Fällen eine Einwirkung der drei Substituenten aufeinander zur Geltung kommt, kann die obige Annahme tatsächlich realisiert werden, wie Mills und Bain[1] aus dem Verhalten des Chininsalzes des Benzoylphenylhydrazons der Cyclohexanon-4-carbonsäure schließen.

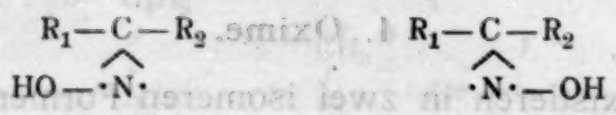
Die Isomerie der Oxime wird gegenwärtig formelmäßig zum Ausdrucke gebracht:

$$\begin{array}{ccc} R_1-C-R_2 & \qquad & R_1-C-R_2 \\ \| & & \| \\ HO-N & & N-OH \end{array}$$

Da das Hydroxylamin, wie aus Beispiel 2 zu entnehmen ist, ein Nβ-Derivat ist, müssen zwei stereoisomere Oxime entstehen können:

---

[1] Journ. Chem. Soc. London, *105*, 64 (1914)



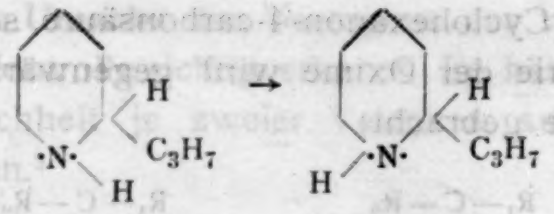
Die Übereinstimmung zwischen der alten und neuen Formulierung ist hier überraschend. Während jedoch die erstere als ein Ausdruck der reinen Erfahrung zu betrachten ist, enthält die zweite die Begründung dieser Erscheinung.

### 5. Isoconiin.

Mit einer bewunderungswürdigen Sicherheit hat Ladenburg[1] nachgewiesen, daß aus dem *d*-Coniin bei der Destillation seines Chlorhydrats mit Zinkstaub eine isomere Base von gleicher Strukturformel, das Isoconiin, entstehen kann. Er hat überdies diesen Befund noch dadurch gestützt, daß er zeigte, daß auch beim α-Pipecolin[2] dieselbe Erscheinung eintritt. Diese Isomerie war bisher unverständlich und wir finden daher in Pictet-Wolffenstein[3] ruhig gedruckt:

»In neuerer Zeit gibt Ladenburg an, daß bei der Destillation des salzsauren Coniins über Zinkstaub ein dem Rechtsconiin stereoisomeres Coniin, das sogenannte Isoconiin, entsteht, dessen Bildung nicht anders als durch die Asymmetrie des Stickstoffatoms ermöglicht sein soll. Dieses sogenannte Isoconiin ist aber nur ein Gemenge von inaktivem Coniin und Rechtsconiin.«

Der Verlauf der Aufspaltung des Coniins durch Wasserstoffsuperoxyd — siehe Beispiel 2 — beweist, daß das Coniin eine Synform darstellt.



Coniin Isoconiin

Es ist leicht begreiflich, daß dieselbe bei der hohen Temperatur der Zinkstaubdestillation zum Teil in eine Antiform übergehen kann.

---

[1] Ber., *26*, 854 (1893); *27*, 859 (1894); *29*, 2706 (1896).

[2] Ber., *27*, 853 (1894).

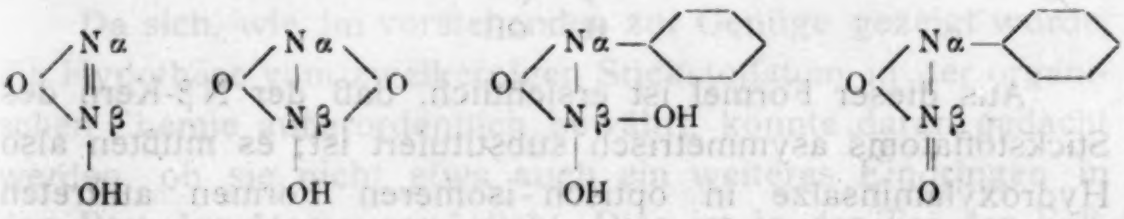
[3] Die Pflanzenalkaloide, II. Aufl., p. 129 (1900).

Auf eine ganz ähnliche Ursache ist die bisher rätselhafte Isomerie von W. v. Miller und J. Plöchl[1] zurückzuführen.

### 6. Nitroverbindungen.

Durch seine wertvollen refraktometrischen Messungen hat J. W. Brühl[2] erkannt, daß die Gruppe $NO_2$ in der Salpetersäure $HO-NO_2$ und in den Nitroverbindungen $R-NO_2$ verschieden sein muß. Bei dem Versuche der Beantwortung der Frage, »welcher Umstand die ebenso merkwürdige als unerwartete Tatsache erklären kann, daß der Rest $-O-NO$ der Nitrite und das Radikal $-NO_2$ der Salpetersäure und der Nitrate durchwegs fast gleiche spektrische Äquivalente aufweisen im Gegensatze zu den viel kleineren Werten in den Nitroverbindungen«, kommt er dem bisherigen Stande der Erkenntnis entsprechend zu nicht einwandfreien Resultaten, was er selbst auch fühlte.

Von dem neuen Gesichtspunkte aus kann die Salpetersäure mit Rücksicht auf ihre Beziehungen zur salpetrigen Säure I nur die nachstehend angeführte Formel II haben, bei welcher die beiden Kerne des Stickstoffatoms als $N\alpha$ und $N\beta$ getrennt geschrieben worden sind.




I. II. III. IV.

Bei der Nitrierung wird nun zunächst Anlagerung III des Kohlenwasserstoffes erfolgen, wobei der Kohlenwasserstoffrest an den $N\alpha$-Kern tritt ebenso wie das erste Alkyl bei Entstehung von Ammoniumverbindungen; das Wasserstoffatom aus dem Kohlenwasserstoff aber bildet am $N\beta$-Kern ein zweites Hydroxyl, welches mit dem ersten Wasser abgespaltet und so die Formel IV für die Nitroverbindung ergibt.

---

[1] Ber., *29*, 1462 (1896).

[2] Ber., *31*, 1350 (1898).

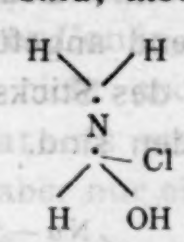
Die vorstehenden Formeln dürften nicht nur das refraktometrische, sondern auch chemische Verhalten der Nitroverbindungen im Gegensatze zu den Nitraten erklären können.

Aus der reichen Fülle von Anregungen, welche die neue Auffassung vom Stickstoffatom zu bieten vermag, seien hier angeführt die folgenden einfachsten

## Probleme.

### 1. Hydroxylaminsalze.

Das Hydroxylamin enthält nach Beispiel 2 und 4 die Hydroxylgruppe in Nβ-Stellung. Bei der Salzbildung geht auch das Anion an die Nβ-Stelle, weil im gegenteiligen Falle die in Beispiel 2 erwähnten Additionsprodukte von unterchloriger Säure an Amine entstehen würden, welche sofort in Chloramin und Wasser zerfallen, wogegen die Hydroxylaminsalze sehr beständig sind; also z. B.




Aus dieser Formel ist ersichtlich, daß der Nβ-Kern des Stickstoffatoms asymmetrisch substituiert ist; es müßten also Hydroxylaminsalze in optisch-isomeren Formen auftreten können.

### 2. Hydrazin.

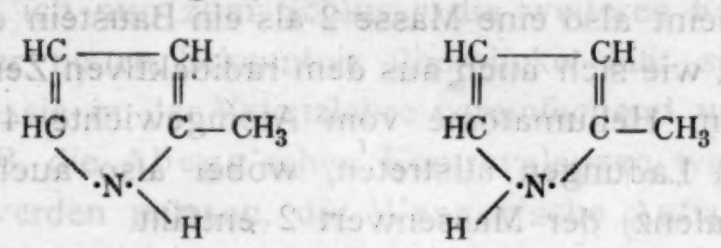
Von demselben sind drei Strukturisomere denkbar, je nachdem die beiden Stickstoffatome desselben gebunden sind: Nα—Nα, Nα—Nβ oder Nβ—Nβ.

### 3. β-Monoalkylamine.

Die in der Regel verwendeten primären Amine scheinen zumeist Nα-Derivate zu sein; es sind daher allgemeine Darstellungsmethoden für die Nβ-Alkylamine erwünscht sowie auch das Studium der Eigenschaften derselben.

### 4. Pyrrol.

Da wahrscheinlich die N$\alpha$-Valenz an der Ringbildung beteiligt ist, dürften die Mono- und Tri- sowie die unsymmetrischen Di- und Tetra-C-Substitutionsprodukte desselben syn-anti-Isomerie zeigen; z. B.



### 5. Pyridin.

Infolge der Verschiedenheit der N$\alpha$- und der N$\beta$-Valenzen des Stickstoffatoms ist hier die Kekulé'sche Oszillationstheorie, welche in der Benzolreihe die Gleichheit der beiden Ortho- und Metaderivate erklären soll, nicht anwendbar. Auch die Thiele'schen Partialvalenzen vermögen nicht zu helfen; es lassen sich daher in der Pyridinreihe Unterschiede zwischen der $\alpha$- und $\alpha'$-, beziehungsweise zwischen der $\beta$- und $\beta'$-Stellung voraussehen.

### 6. Atomstruktur.

Da sich, wie im vorstehenden zur Genüge gezeigt wurde, die Hypothese vom zweikernigen Stickstoffatom in der organischen Chemie außerordentlich bewährt, konnte daran gedacht werden, ob sie nicht etwa auch ein weiteres Eindringen in den Bau der Atome ermöglicht. Dies ist in der Tat der Fall.

Im zweikernigen Stickstoffatom müssen wir jedenfalls zwei miteinander verbundene Systeme (Kerne) annehmen. An den beiden Kernen sind dann insgesamt sieben Valenzen erkennbar, und zwar im fünfwertigen Zustande des Stickstoffatoms die fünf Stickstoffvalenzen und zwei Valenzen, durch welche die beiden Kerne miteinander verbunden sind. Verteilen wir nun die Masse des Stickstoffatoms vom ungefähren Atomgewichte 14 gleichmäßig auf die sieben Valenzen, so kommt auf eine der Massenwert 2. Stellen wir uns nun auch das Kohlenstoffatom zweikernig vor, wobei die zwei Kerne durch einfache Bindung verknüpft seien, so treten an den

Kernen des Kohlenstoffatoms zusammen sechs Valenzen in Tätigkeit und aus dem Atomgewichte 12 ergibt sich wieder die Valenzmasse 2. Das Gleiche trifft auch beim Sauerstoff zu, wenn wir ihn maximal sechswertig und aus zwei einfach gebundenen Kernen aufgebaut denken; es ist dann $16 : 8 = 2$.

Es scheint also eine Masse 2 als ein Baustein der Materie aufzutreten, wie sich auch aus dem radioaktiven Zerfall ergibt, bei welchem Heliumatome vom Atomgewichte 4 mit zwei elektrischen Ladungen austreten, wobei also auch auf eine Ladung (Valenz) der Massenwert 2 entfällt.

Die Atomkerne, aus welchen die drei Elemente C, N und O aufgebaut sind, wären also: ein Kern aus drei Valenzmassen, für welche zunächst die Anordnung in den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreieckes die einfachste Annahme darstellt, und ein Kern aus vier Valenzmassen, welche eine gleichmäßige räumliche Verteilung in die Eckpunkte eines Tetraeders verweist. Daraus ergibt sich nun als Struktur der Atome:



Valenzmasse 2 Kohlenstoff Stickstoff Sauerstoff

Das Kohlenstoffatom besteht danach aus zwei Dreikernen, deren wahrscheinlichste Lage im Raume jene sein wird, bei welcher die Ebenen der beiden Dreiecke zueinander senkrecht stehen, wodurch die tetraedrische Anordnung der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms zustande kommt. Im fünfwertigen Stickstoffatom ist ein Dreikern und ein Vierkern durch einfache Bindung vereinigt; der Übergang in den dreiwertigen Zustand bedingt das Auftreten einer Doppelbindung zwischen den Kernen. Das Sauerstoffatom ist aus zwei Vierkernen zusammengesetzt, welche im zweiwertigen Sauerstoffe untereinander dreifach gebunden sein werden.

Wie die Strukturbilder der drei am besten bekannten Elemente zeigen, scheint dem Baue der Atome eine wunderbare Systematik zugrunde zu liegen.

---

Wenn ich nun zum Schlusse die weiteren Folgeerscheinungen der neuen Erkenntnis überblicke, läßt sich voraussehen, daß sie in der Valenzlehre vereinfachend wirken wird, indem z. B. die Abegg'schen Kontravalenzen werden fallen gelassen werden müssen, die Werner'sche Auffassung aber eine Präzisierung erfahren dürfte, daß in der speziellen organischen und anorganischen Chemie die Umarbeitung einzelner Kapitel unvermeidlich sein wird und daß in der physiologischen Chemie einerseits manches Rätsel seine Lösung finden dürfte, andrerseits aber neue Komplikationen erkennbar werden, indem z. B. bei den von E. Fischer inaugurierten Polypeptidsynthesen ein neues Variationsmoment hinzukommt, welches im allgemeinsten Falle von jedem Dipeptid 6 Isomere, von jedem Tripeptid 18 Isomere, von jedem Tetrapeptid 54 Isomere usf. erwarten läßt. Aber auch in verwandten Wissensgebieten, insbesondere in der Krystallographie, in der Physik und selbst in der Astronomie, werden diese Erfolge der organischen Chemie eine gewisse Berücksichtigung finden müssen.

# Die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd[1]

Von

Victor Rothmund und Alexander Burgstaller

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der k. k. Deutschen Universität in Prag

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1917)

Ch. F. Schönbein[2] hat gefunden, daß Ozon und Wasserstoffperoxyd sich gegenseitig unter Bildung von Sauerstoff zersetzen und diese Reaktion im Sinne seiner Anschauungen über den polaren Gegensatz zwischen Ozoniden und Antozoniden gedeutet. Engler und Nasse[3] sowie Schöne[4] haben festgestellt, daß die Zersetzung bei ausreichender Verdünnung ziemlich langsamer folgt, wogegen C. Hoffmann[5] und C. Arnold und C. Mentzel[6] überhaupt kein Anzeichen für dieselbe fanden. Schließlich hat J. K. H. Inglis[7] versucht, den genannten Vorgang messend zu verfolgen, konnte aber zu

---

1 Über diese Untersuchung wurde auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New-York (1912) in der Sektion X *b* berichtet. Or. Comm. 8. intern. Congreß of applied Chemistry, Vol. XXVI, S. 611.

2 Journ. für prakt. Chemie (I), *77*, 130 (1859). — Pogg. Ann., *105*, 269 (1858).

3 Lieb. Ann., *154*, 222 (1870).

4 Lieb. Ann., *196*, 239 (1879).

5 Pogg. Ann., *132*, 617 (1867).

6 Ber. d. Deutschen Chem. Ges., *35*, 2905 (1902).

7 Journ. Chem. Soc., *83*, 1010 (1903).

keinem befriedigenden Resultat gelangen, da die von ihm angewendete Methode, das Peroxyd mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, bei Gegenwart von Ozon stets zu niedrige Werte liefert.

Nachdem es uns gelungen war, eine Methode zu finden, welche eine zuverlässige Bestimmung beider Stoffe in der gleichen Lösung möglich macht,[1] haben wir eine Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der obigen Reaktion in Angriff genommen.

Es schien von vornherein nicht sicher, daß dieselbe stets glatt nach der einfachen Gleichung

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2\,O_2 \qquad (1)$$

vor sich geht, obzwar dies B. C. Brodie[2] in alkalischer Lösung und Schöne[3] in schwach saurer Lösung, bei Anwendung eines großen Überschusses von Wasserstoffperoxyd, nachgewiesen hatten.

Es ergab sich im Laufe der Untersuchung, daß dieses Bedenken sehr begründet war und daß daher nur eine gleichzeitige Bestimmung der beiden reagierenden Stoffe ein richtiges Bild der Reaktion liefert.

## Versuchsanordnung.

Wir haben nur in 0·01 normaler Schwefelsäure und bei 0° gearbeitet, da unter diesen Umständen die freiwillige Zersetzung des Ozons nach unseren früheren Versuchen[4] so langsam vor sich geht, daß sie neben der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd, die sich nach einigen Vorversuchen als ziemlich beträchtlich herausstellte, vernachlässigt werden kann.

---

[1] Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIb, 122. Bd., p. 75 (1913). — Monatshefte für Chemie, *34*, 693 (1913).

[2] Phil. Trans., *162*, 454 (1872).

[3] A. a. O.

[4] Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIb, 122. Bd., p. 50 (1913). — Monatshefte für Chemie, *34*, 668 (1913).

Die Zeitversuche haben wir in der Weise ausgeführt, daß Ozon in die Säure eingeleitet, den erhaltenen Lösungen wechselnde Mengen von Peroxyd zugesetzt und dann nach passenden Zeiten die Bestimmung beider Stoffe nach der früher beschriebenen Methode vorgenommen wurde. Die Darstellung des Ozons geschah in der gleichen Weise wie bei unserer Untersuchung über die Geschwindigkeit der Zersetzung des Ozons in wässeriger Lösung.

Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich das überraschende Resultat, daß die nach einer gewissen Zeit verschwundene Menge Ozon durchaus nicht der in der gleichen Zeit zersetzten Menge des Wasserstoffperoxyds äquivalent, sondern viel größer war und in keinem einfachen Verhältnis zu ihr stand. Hierdurch wurden wir veranlaßt, den erwähnten Versuch von Brodie, der allerdings unter abweichenden Bedingungen ausgeführt war, nachzuprüfen. Wir benützten dazu eine mit einem größeren Gefäß versehene Gasbürette, die es gestattete, ein bestimmtes Volumen ozonisierten Sauerstoffes mit Wasserstoffperoxyd zur Reaktion zu bringen; als Sperrflüssigkeit verwendeten wir 0·01 normale Schwefelsäure und in einem Falle reines Wasser. Aus der Abnahme des Gehaltes der Peroxydlösung nach beendigter Reaktion berechneten wir das Volumen $v_1$ des aus dem zersetzten Wasserstoffperoxyd stammenden Sauerstoffes, bezogen auf 0° und 76 *cm* Druck. Durch Abzug des letzteren von der an der Bürette abgelesenen und ebenfalls reduzierten Volumenzunahme $v$, die dem gesamten durch die Reaktion hinzugelieferten Sauerstoff entspricht, erhielten wir das vom Ozon abgegebene Sauerstoffvolumen $v_2$. Das Verhältnis $v_2 : v_1$ erwies sich sehr nahe gleich dem von der Gleichung (1) geforderten Wert 1, wie aus nachfolgender Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1.

| $v$ | $v_1$ | $v_2$ | $n$ |
|---|---|---|---|
| 16·03 | 8·24 | 7·79 | 0·94 |
| 12·02 | 5·87 | 6·15 | 1·06 |
| 12·92 | 6·50 | 6·42 | 0·99 |
| 16·55 | 8·26 | 8·29 | 1·03 |

Bei diesen Versuchen, ebenso wie bei den analogen Versuchen von Brodie, die in alkalischer Lösung ausgeführt wurden und zu dem gleichen Ergebnis führten, war das Wasserstoffperoxyd im Verhältnis zum Ozon in großem Überschuß anwesend. Die auffallende Verschiedenheit der dabei erhaltenen Ergebnisse im Vergleich mit denjenigen der ersten Zeitversuche legte die Vermutung nahe, daß die Konzentration des Wasserstoffperoxyds für den Verlauf der in Frage stehenden Reaktion von wesentlicher Bedeutung sei. Wir haben daher einige Versuche in der zuerst beschriebenen Weise mit stark wechselnden Mengen an Wasserstoffperoxyd ausgeführt und dabei folgende Werte erhalten:

## Tabelle 2.

Lösungsmittel: 0·01normale Schwefelsäure.
Temperatur: 0°.
$t$ = Zeit in Minuten.
$c_1$ = Konzentration des Ozons in Mol im Liter $10^6$.
$c_2$ = Konzentration des Wasserstoffperoxyds in Mol im Liter $10^6$.
$k$ = Konstante der ersten Ordnung für Ozon allein berechnet.
$n$ = Verhältnis des zersetzten Ozons zum zersetzten Peroxyd.

| $t$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | | |
| 0 | 1770 | 400 | — | — |
| 5 | 1580 | 384 | 0·023 | 11·9 |
| 14 | 1320 | 372 | 0·021 | 16·1 |
| 24 | 1005 | 363 | 0·024 | 20·8 |
| 39 | 630 | 330 | 0·026 | 16·3 |
| 56 | 407 | 302 | 0·026 | 13·9 |
| | | II. | | |
| 0 | 1500 | 785 | — | — |
| 6 | 1000 | 720 | 0·068 | 7·7 |
| 14 | 510 | 660 | 0·077 | 7·9 |
| 22 | 350 | 625 | 0·066 | 7·2 |
| 30 | 205 | 505 | 0·066 | 6·8 |
| 45 | 108 | 545 | 0·058 | 5·8 |

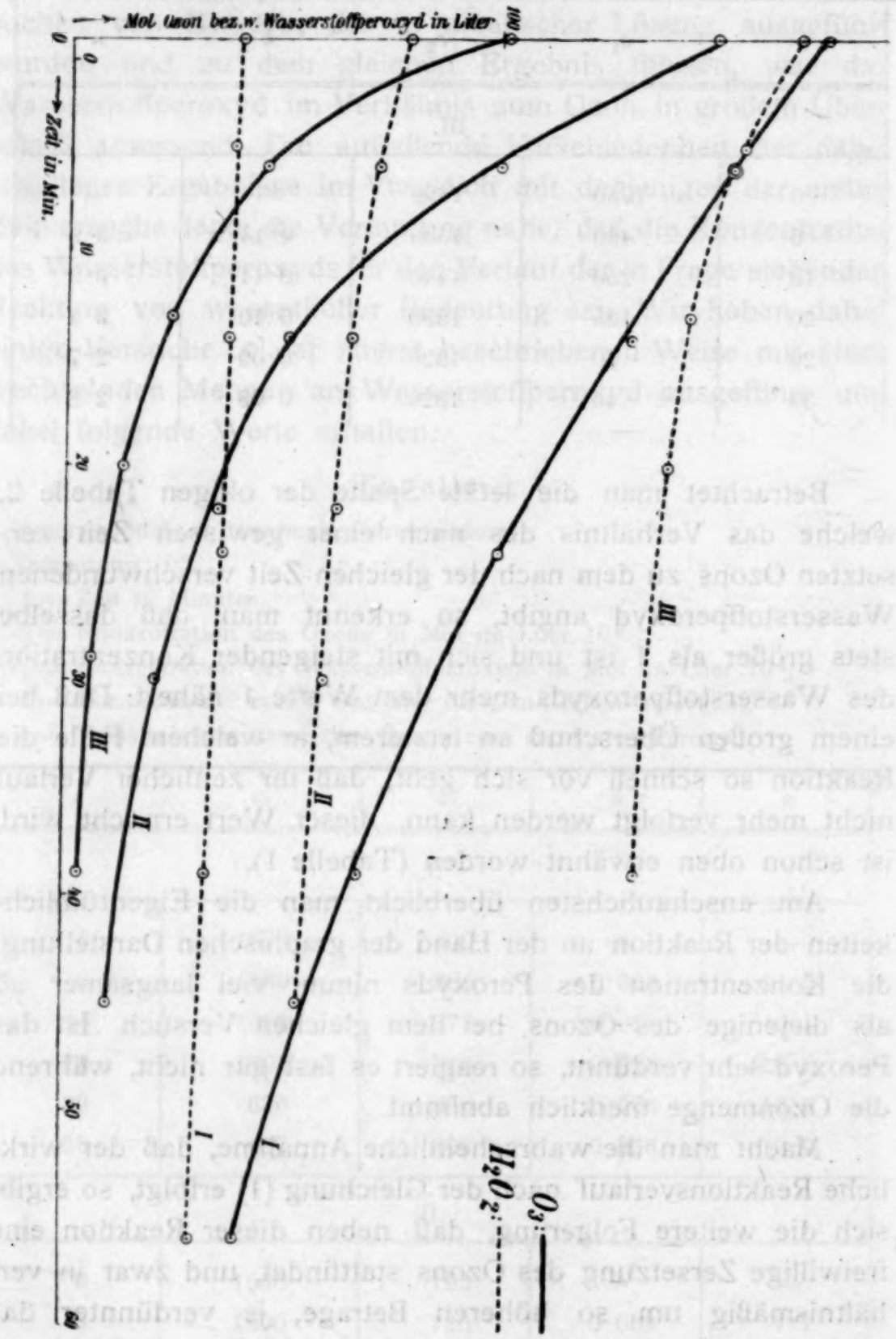
| $t$ | $c_1$ | $c_2$ | $k$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|
| | | III. | | |
| 0 | 1080 | 1690 | — | — |
| 6 | 460 | 1530 | 0·14 | 3·9 |
| 13 | 250 | 1440 | 0·11 | 3·3 |
| 20 | 135 | 1390 | 0·10 | 3·1 |
| 29 | 70 | 1320 | 0·09 | 2·7 |
| 39 | 45 | 1320 | 0·08 | 2·8 |

Betrachtet man die letzte Spalte der obigen Tabelle 2, welche das Verhältnis des nach einer gewissen Zeit zersetzten Ozons zu dem nach der gleichen Zeit verschwundenen Wasserstoffperoxyd angibt, so erkennt man, daß dasselbe stets größer als 1 ist und sich mit steigender Konzentration des Wasserstoffperoxyds mehr dem Werte 1 nähert. Daß bei einem großen Überschuß an letzterem, in welchem Falle die Reaktion so schnell vor sich geht, daß ihr zeitlicher Verlauf nicht mehr verfolgt werden kann, dieser Wert erreicht wird, ist schon oben erwähnt worden (Tabelle 1).

Am anschaulichsten überblickt man die Eigentümlichkeiten der Reaktion an der Hand der graphischen Darstellung: die Konzentration des Peroxyds nimmt viel langsamer ab als diejenige des Ozons bei dem gleichen Versuch. Ist das Peroxyd sehr verdünnt, so reagiert es fast gar nicht, während die Ozonmenge merklich abnimmt.

Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß der wirkliche Reaktionsverlauf nach der Gleichung (1) erfolgt, so ergibt sich die weitere Folgerung, daß neben dieser Reaktion eine freiwillige Zersetzung des Ozons stattfindet, und zwar in verhältnismäßig um so höheren Betrage, je verdünnter das Wasserstoffperoxyd ist. Nun haben unsere früheren Versuche gezeigt,[1] daß in 0·01 normaler Schwefelsäure bei 0°, also unter den gleichen Bedingungen, unter denen hier gearbeitet

[1] A. a. O. p. 61.




wurde, nach einer Stunde erst 1 bis 2% des vorhandenen Ozons verschwunden sind. Es müßte also bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd die freiwillige Zersetzung des Ozons sehr viel schneller verlaufen, mit anderen Worten, das Per-

oxyd müßte auf diese katalytisch beschleunigend wirken, und zwar müßte seine katalytische Wirkung, da sie in Lösungen mit wenig Wasserstoffperoxyd relativ stark hervortritt, langsamer mit seiner Konzentration wachsen als der Verlauf des Vorganges nach Gleichung (1). Eine sehr starke katalytische Wirksamkeit des Wasserstoffperoxyds ist auch in einem anderen Fall beobachtet worden, nämlich bei der Einwirkung von Wasser auf Natriumamalgam.[1]

Diese Annahme führt auf die Reaktionsgleichungen:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a_1-x_1)^p(a_2-x_2)^q + k_2(a_1-x_1)^r(a_2-x_2)^s,$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a_1-x_1)^r(a_2-x_2)^s.$$

$a_1$ und $a_2$ sind die Konzentrationen des Ozons, beziehungsweise Wasserstoffperoxyds zu Anfang der Reaktion, $x_1$ und $x_2$ die nach der Zeit $t$ eingetretene Abnahme der Konzentrationen der beiden Stoffe; $k_1$ ist die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit für die Ozonzersetzung, $k_2$ für die Reaktion des Ozons mit dem Wasserstoffperoxyd. Über die Exponenten $p, q, r, s$ läßt sich aussagen, daß $s > q$, da die Zersetzung des Ozons bei verdünnten Peroxydlösungen verhältnismäßig stark hervortritt. $p$ ist gleich 1 anzunehmen, da die Zersetzung des Ozons, wenn man auf die Reaktion mit dem Peroxyd keine Rücksicht nimmt, ungefähr der ersten Ordnung entspricht, wie die in der Tabelle 2 unter $k$ angegebenen Werte zeigen. Eine derartige Rechnung hat natürlich nur so lange einen Sinn, als die Reaktion mit dem Peroxyd gegenüber der freiwilligen Zersetzung stark zurücktritt.

Die Berechnungen, die wir zur Bestimmung der Exponenten vorgenommen haben, teilen wir nicht mit, da sich gezeigt hat, daß die Versuche nicht genau genug sind, um eine sichere Entscheidung darüber zu ermöglichen. Wenn somit auch eine zahlenmäßige Berechnung des zeitlichen Verlaufes nicht gelungen ist, so glauben wir doch, daß die entwickelte Vorstellung eine vollkommen befriedigende Erklärung für die Eigentümlichkeiten der Reaktion gibt.

---

[1] H. B. Baker und L. H. Parker, Journ. chem. soc. *103*, 2060 (1913).

Ferner scheint sie uns den Schlüssel für das Verständnis der bei unserer früheren Untersuchung über die Zersetzungsgeschwindigkeit des gelösten Ozons[1] gefundenen, so rätselhaft gebliebenen Verschiedenheit unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen zu liefern. Wir hatten damals vergeblich nach einem Katalysator gesucht, den man hierfür verantwortlich machen könnte; nach den nun erhaltenen Resultaten ist es wahrscheinlich, daß das Wasserstoffperoxyd dieser Katalysator ist. Freilich konnten wir dessen Anwesenheit mittels der Titansäurereaktion, die bei Gegenwart von Ozon die einzige brauchbare Reaktion ist, nicht nachweisen. Bei der außerordentlich starken katalytischen Wirksamkeit des Peroxyds für die Zersetzung des Ozons liegt aber darin kein Widerspruch. Dieser Nachweis ist nach Versuchen von Staedel[2] und uns bis zu einer Verdünnung von 1 : 1,800.000 Gewichtsteilen oder $16.10^{-6}$ Mol im Liter möglich; nach dem Versuch I*a* unserer früheren Arbeit sind zur Zersetzung eines Drittels des ursprünglich vorhandenen Ozons 2760, nach dem Versuch I der obigen Tabelle 2, bei welchem die Reaktion zwischen Ozon und Peroxyd gegenüber der Zersetzung des ersteren stark zurücktritt, 14 Minuten erforderlich, woraus sich für diesen Fall eine katalytisch wirkende Konzentration von $2.10^{-6}$ Mol im Liter berechnet, die weit unterhalb des Grenzwertes der Nachweisbarkeit liegt. Es ist also ganz gut möglich, daß die bei den früheren Versuchen beobachteten Unregelmäßigkeiten durch wechselnde, nicht nachweisbare Mengen von Wasserstoffperoxyd hervorgerufen waren.

Wasserstoffperoxyd kann sich spurenweise im Ozonisator bilden, da eine vollständige Trocknung des Sauerstoffes auch mit Phosphorpentoxyd nicht zu erzielen ist, oder auch minimale Mengen von Wasser an den Glaswänden desselben haften bleiben können; ferner ist es möglich, daß aus Ozon und verdünnter Schwefelsäure nicht mehr nachweisbare Spuren dieses Stoffes entstehen. In beiden Fällen ist es begreiflich, daß diese Mengen nicht bei allen Versuchen die gleichen sein mußten.

---

[1] A. a. O. p. 62.

[2] Zeitschr. f. angew. Chemie, *15*, 642 (1902).

Bei unserer früheren Untersuchung waren wir zu der Annahme geführt worden, daß die Zersetzung des gelösten Ozons sich aus zwei Reaktionen zusammensetzt, von denen die eine monomolekular, die andere bimolekular verläuft. Die erste würde dann der Katalyse durch das Peroxyd, die zweite der freiwilligen Zersetzung entsprechen.

## Zusammenfassung.

Es wurde die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd in Lösungen von 0·01 normaler Schwefelsäure bei 0° untersucht. Sie verläuft unter diesen Umständen so langsam, daß die Geschwindigkeit gemessen werden kann.

Die nach einer gewissen Zeit verschwundene Ozonmenge ist der verschwundenen Peroxydmenge nicht äquivalent, sondern erheblich größer, und zwar um so größer, je verdünnter das Peroxyd ist.

Nur bei einem großen Überschuß an letzterem verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2\,O_2.$$

Diese Ergebnisse lassen sich durch die Annahme erklären, daß neben der genannten Reaktion eine freiwillige Zersetzung des Ozons stattfindet, deren Geschwindigkeit durch die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd außerordentlich stark erhöht wird. Durch diese Annahme ist auch die Möglichkeit gegeben, die früher gefundenen Unregelmäßigkeiten im zeitlichen Verlauf der Zersetzungsgeschwindigkeit des gelösten Ozons zu verstehen.

# Zur Kinetik der alkalischen Verseifung der Kohlensäureester

Von

**Anton Skrabal**

**Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1917)**

Nachdem es gelungen war, die durch große Geschwindigkeit gekennzeichnete alkalische Verseifung der Ester der Oxalsäure[1] und Ameisensäure[2] zu messen, erschien es von Interesse, auch die Ester der den genannten Säuren in einiger Hinsicht nahestehenden Kohlensäure bezüglich ihrer Verseifungsgeschwindigkeit zu prüfen.

Zur Untersuchung gelangten Kohlensäuremethylester, Kohlensäureäthylester und Natriumäthylcarbonat. Die beiden Neutralester wurden von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen. Ihre Siedepunkte (91°, beziehungsweise 125°) fielen zusammen mit den in der Literatur[3] angegebenen. Das Salz der Estersäure wurde nach dem Verfahren von F. Beilstein[4] aus Kohlendioxyd und Natriumalkoholat auf folgende Weise dargestellt.

In die Lösung des Alkoholats, die durch Auflösung einer reichlichen Menge von Natrium in absolutem Äthylalkohol

---

[1] A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, *38* (1917), 29 und 159.

[2] A. Skrabal und A. Sperk, Monatshefte für Chemie, *38* (1917), 191.

[3] L. Schreiner, Journal für prakt. Chemie, [2], *22* (1880), 253, und B. Röse, Liebig's Ann., *205* (1880), 227.

[4] Liebig's Ann., *112* (1859), 121.

gewonnen wurde, wurde ein Strom sorgfältig getrockneten Kohlendioxydgases geleitet, wobei sofort schneeweißes Estersalz in Flocken ausfiel. Nach einigen Stunden Einleitung war die Fällung vollendet. Der Niederschlag wurde rasch abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die vollkommen trockene Substanz stellt ein leichtverstaubendes, feines Pulver vor, das unter dem Mikroskop Kryställchen von 1 $\mu$ Durchmesser zeigt. Zur Analyse wurde eine Probe mit Salzsäure in NaCl übergeführt und letzteres gewogen. 0·9220 *g* des Estersalzes ergaben derart 0·4818 *g* NaCl oder 20·55 % Na. Für $NaC_2H_5CO_3$ berechnen sich 20·53 % Na.

Zunächst wurde versucht, die Verseifung des Estersalzes zu messen. Sie geht, entsprechend der Reaktionsgleichung

$$NaRCO_3 + H_2O = NaHCO_3 + ROH$$

in rein wässeriger Lösung unter Bildung von Bicarbonat vor sich. Verseift man mit überschüssigem Natron, so bildet sich im Sinne der Gleichung

$$NaRCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + ROH$$

Carbonat.

Untersucht wurden die Reaktionsgemische (angegeben in Grammformelgewichten pro Liter)

$$0{\cdot}1\,NaC_2H_5CO_3 + 0{\cdot}1\,NaOH$$

und das sehr viel schwächer alkalische:

$$0{\cdot}1\,NaC_2H_5CO_3 + 0{\cdot}05\,Na_2CO_3 + 0{\cdot}05\,NaHCO_3.$$

Unter der Voraussetzung, daß das Estersalz neutral reagiert, läßt sich der Reaktionsfortschritt feststellen, indem man eine Probe des Reaktionsgemisches mit Salzsäure und als Indikator einerseits mit Phenolphtalein, andrerseits mit Methylorange titriert. Die erste Titration zeigt die Umwandlung alles Carbonats in Bicarbonat, die zweite die Umwandlung alles Carbonats in freie Kohlensäure an, während das Natron bei beiden Titrationen zu Natriumchlorid titriert wird. Der Phenolphtaleintiter muß alsdann konstant bleiben, während der Methylorangetiter pro Mol verseiftes

$NaC_2H_5CO_3$ um ein Äqual zunehmen muß. Praktisch wurde so verfahren, daß zunächst mit Zehntelsalzsäure unter Zusatz von Phenolphtalein auf schwach rosa, dann unter Zusatz von Methylorange weiter auf orange titriert wurde. Der erste Verbrauch an Säure entspricht dem Phenolphtaleintiter *P*, der Gesamtverbrauch dem Methylorangetiter *M*.

Beide Reaktionsgemische, das natronalkalische und das carbonatbicarbonatalkalische, ergaben gleich bei der ersten Probe, die sofort nach Herstellung des Reaktionsgemisches genommen wurde, einen Methylorangetiter, der innerhalb der Versuchsfehler der vollständigen Verseifung des Estersalzes entsprach.

Dieselbe rasche Verseifung ist auch in saurer Lösung wahrzunehmen, indem das Estersalz, mit Salzsäure übergossen, unter Kohlensäureentwicklung lebhaft aufbraust, ebenso etwa wie Natriumbicarbonat.

Das Natriumäthylcarbonat verseift demnach sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung praktisch momentan. Ob dieser unmeßbar rasche Vorgang seiner Geschwindigkeit nach von der Azidität abhängig ist, läßt sich natürlich nicht aussagen, erscheint aber nicht wahrscheinlich. Die große Verseifungsgeschwindigkeit der Alkalialkylcarbonate geht aus mehrfachen Literaturangaben übereinstimmend hervor.[1]

Nach diesem Ergebnis war vorauszusehen, daß auch die Neutralester nach ihrer zweiten Verseifungsstufe unmeßbar rasch verseifen. Nach der ersten verseifen sie durch Alkali meßbar, wovon man sich durch eine einfache Probe leicht überzeugen kann. Versetzt man nämlich die wässerige Lösung der Neutralester mit Phenolphtalein und einem Tropfen Lauge, so tritt die Verblassung erst nach längerem Zuwarten merklich in Erscheinung. Folgt dieser meßbaren alkalischen Verseifung der Neutralester nach der ersten Stufe die sehr rasche nach der zweiten, so muß sich

---

[1] Vgl. J. Habermann, Monatshefte für Chemie, *7* (1886), 529. — B. Holmberg, Journal für prakt. Chemie, [2], *73* (1906), 239. — B. Szilárd, Zeitschr. für Elektrochemie, *12* (1906), 393. — A. P. N. Franchimont, Chem. Zentralbl., 1910, I, 258.

diese Folgereaktion rechnerisch wie eine einstufige Reaktion behandeln lassen. Die Messungen haben dies bestätigt.

Die Verseifung wurde mit Hilfe von Sodalösung vorgenommen. Der Verseifung des ersten Alkyls

$$R_2CO_3 + Na_2CO_3 + H_2O = NaRCO_3 + NaHCO_3 + ROH$$

folgt die praktisch momentane des zweiten

$$NaRCO_3 + H_2O = NaHCO_3 + ROH,$$

so daß sich der Gesamtvorgang darstellen läßt durch die Gleichung

$$R_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + 2\,ROH.$$

Der Phenolphtaleintiter des Reaktionsgemisches muß daher mit der Zeit abnehmen. Verläuft die Verseifung nach der zweiten Stufe sehr viel rascher als die nach der ersten, so entstehen für jedes Mol verschwindendes Natriumcarbonat sofort 2 Mole Natriumbicarbonat. Der Methylorangetiter muß alsdann konstant, also während des ganzen Reaktionsverlaufes der nämliche sein, was sich bestätigen ließ.

Des weiteren war das Zeitgesetz, nach welchem das erste Alkyl des Neutralesters verseift wird, festzustellen. Ist die Verseifungsgeschwindigkeit der Esterkonzentration einerseits, der Hydroxylionkonzentration andrerseits proportional, so muß, weil

$$[OH'] = \text{prop}\,\frac{[Na_2CO_3]}{[NaHCO_3]},$$

und weil Carbonat verschwindet und Bicarbonat im Reaktionsverlauf entsteht, für die Geschwindigkeit der im Gange befindlichen Reaktion gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{(a-x)(b-x)}{x}, \qquad (1)$$

wo $a$ und $b$ die Anfangskonzentrationen (Mischzeitkonzentrationen) von Ester und Natriumcarbonat, $x$ der verseifte Anteil des Esters und $t$ die Zeit bedeuten.

Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)(b-a)} \left[ a \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} - b \ln \frac{b-x_1}{b-x_2} \right], \qquad (2)$$

oder, wenn $k_{n(v)}$ die Konstante $n$-ter Ordnung der variablen Konzentration $v$ bedeutet,

$$k = \frac{a}{b-a} k_{1(a-x)} - \frac{b}{b-a} k_{1(b-x)}. \qquad (2^*)$$

Für $b = a$ geht Gleichung (2), beziehungsweise (2*) über in

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \left\{ a \left[ \frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right] - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} \right\}, \qquad (3)$$

beziehungsweise

$$k = a\, k_{2(a-x)} - k_{1(a-x)}. \qquad (3^*)$$

Ist $b$ von $a$ nur wenig verschieden, so ist Gleichung (2) nicht zu gebrauchen. Man hat alsdann zwei Wege zur Berechnung von $k$ offen. Entweder man benützt Gleichung (3) in der Weise, daß man für die Anfangskonzentration einmal $a$, das andere Mal $b$ einsetzt und aus den derart berechneten Koeffizienten das Mittel nimmt, also etwa die Gleichungen

$$\begin{aligned} k_a &= a\, k_{2(a-x)} - k_{1(a-x)}, \\ k_b &= b\, k_{2(b-x)} - k_{1(b-x)}, \\ k &= \sqrt{k_a k_b} \end{aligned} \qquad (4)$$

verwendet,[1] oder man entwickelt (2) nach einer Reihe.[2]

In letzterem Falle bringen wir Gleichung (2), indem wir für $x_2$ und $t_2$ $x$ und $t$ und für $x_1$ und $t_1$ Null setzen, auf die Form

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \left[ a \ln \frac{a}{a-x} - b \ln \frac{b}{b-x} \right]$$

---

[1] Vgl. hierzu H. v. Halban, Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Habilitationsschrift, Würzburg 1909, p. 54, und P. Dolch, Über die Bedeutung der chlorigsauren Salze bei der Umwandlung von Hypochloriten in Chlorate. Dissertation, Dresden 1912, p. 31.

[2] W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II, *2* (Leipzig 1902), 220.

oder

$$kt = \frac{1}{\varepsilon}\left[b \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} - \varepsilon \ln \frac{a}{a-x}\right],$$

wo $\varepsilon = b-a$ bedeutet.

Eine weitere Umformung ergibt

$$kt = \frac{b}{\varepsilon} \ln \left[1 + \frac{\varepsilon x}{b(b-\varepsilon-x)}\right] - \ln \frac{a}{a-x}.$$

Die Entwicklung und Abbrechung mit dem zweiten Gliede der Reihe liefert

$$\ln \left[1 + \frac{\varepsilon x}{b(b-\varepsilon-x)}\right] = \frac{\varepsilon x}{b(b-\varepsilon-x)}\left\{1 - \frac{\varepsilon x}{2b(b-\varepsilon-x)}\right\}$$

und daher

$$kt = \frac{x}{b-\varepsilon-x}\left\{1 - \frac{\varepsilon x}{2b(b-\varepsilon-x)}\right\} - \ln \frac{a}{a-x},$$

oder nach Wiedereinführung von $\varepsilon = b-a$

$$kt = \frac{x}{a-x}\left\{1 - \frac{(b-a)x}{2b(a-x)}\right\} - \ln \frac{a}{a-x}. \quad (5)$$

Die nach dieser Gleichung ermittelte Konstante würde der nach der Sprungformel[1] berechneten entsprechen. Um die Schrittformel zu bekommen, setzen wir Gleichung (5) für zwei Werte von $x$ und $t$ an und erhalten durch Elimination von $\ln a$ den Ausdruck

$$k(t_2-t_1) = \frac{x_2}{a-x_2} - \frac{x_1}{a-x_1} + \frac{b-a}{2b}\left\{\left(\frac{x_2}{a-x_2}\right)^2 - \left(\frac{x_1}{a-x_1}\right)^2\right\} - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}$$

oder nach Umformung

$$k = \frac{a}{t_2-t_1}\left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1}\right)\left[1 - \frac{b-a}{2b}\left(\frac{a}{a-x_2} + \frac{a}{a-x_1} - 2\right)\right] - \frac{1}{t_2-t_1} \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}, \quad (6)$$

[1] Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, *35* (1914), 1194.

beziehungsweise

$$k = a k_{2(a-x)} \left[1 - \frac{b-a}{2b}\left(\frac{a}{a-x_2} + \frac{a}{a-x_1} - 2\right)\right] - k_{1(a-x)}. \quad (6^*)$$

In diesen Gleichungen hat der Faktor

$$F = 1 - \frac{b-a}{2b}\left(\frac{a}{a-x_2} + \frac{a}{a-x_1} - 2\right) \quad (7)$$

die Bedeutung eines Korrektionsgliedes. Für $b = a$ wird $F = 1$ und Gleichung (6) geht in Gleichung (3) über.

Nach diesen Gleichungen sind die folgenden Versuche berechnet.

Die Zeit $t$ ist in Minuten, der Umsatz $x$ in Molen Neutralester pro Liter angegeben. Die Temperatur ist für alle Versuche 25°.

## Verseifung von Dimethylcarbonat.

$P$ und $M$ in Kubikzentimetern 0·1-norm. HCl pro 25 $cm^3$ des Reaktionsgemisches.

### 1. Versuch.

$0{\cdot}1924\,(CH_3)_2CO_3 + 0{\cdot}2\,Na_2CO_3$.

| $t$ | $P$ | $M$ | $x$ | $10^4 k_a$ | $10^4 k_b$ | $10^4 k(4)$ | $F(7)$ | $10^4 k(6)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 45·7 | 98·1 | 0·0172 | — | — | — | — | — |
| 15 | 43·6 | 98·0 | 0·0256 | 4·7 | 3·8 | 4·2 | 0·9952 | 4·6 |
| 40 | 40·4 | — | 0·0384 | 6·5 | 5·9 | 6·2 | 0·9942 | 6·3 |
| 70 | 38·2 | 98·1 | 0·0472 | 5·6 | 5·1 | 5·4 | 0·9891 | 5·3 |
| 110 | 36·9 | — | 0·0524 | 3·2 | 2·8 | 3·0 | 0·9868 | 3·1 |
| 175 | 34·1 | — | 0·0636 | 5·5 | 5·0 | 5·3 | 0·9835 | 5·2 |
| 255 | 31·8 | 98·3 | 0·0728 | 5·1 | 4·5 | 4·8 | 0·9791 | 4·8 |
| 1085 | 22·7 | 98·4 | 0·1092 | 4·1 | 3·8 | 4·0 | 0·9636 | 3·8 |
| 3125 | 14·2 | — | 0·1432 | 5·3 | 4·2 | 4·7 | 0·9199 | 4·6 |
| | | | | | | 4·7 | | 4·7 |

## 2. Versuch.

$$0{\cdot}1942\,(CH_3)_2CO_3 + 0{\cdot}4\,Na_2CO_3.$$

| $t$ | $P$ | $x$ | $a-x$ | $b-x$ | $10^4 k$ (2) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 95·0 | 0·0200 | 0·1742 | 0·3800 | — |
| 11 | 91·6 | 0·0336 | 0·1606 | 0·3664 | 5·5 |
| 31 | 87·7 | 0·0492 | 0·1450 | 0·3504 | 5·9 |
| 58 | 86·1 | 0·0556 | 0·1386 | 0·3444 | 2·5 |
| 253 | 77·2 | 0·0912 | 0·1030 | 0·3088 | 3·5 |
| 433 | 72·1 | 0·1116 | 0·0826 | 0·2884 | 4·2 |
| 1293 | 62·5 | 0·1500 | 0·0442 | 0·2500 | 3·6 |
| 1473 | 60·8 | 0·1568 | 0·0374 | 0·2432 | 5·8 |
| 1893 | 58·0 | 0·1680 | 0·0262 | 0·2320 | 3·1 |
| | | | | | 4·3 |

Der Methylorangetiter $M$ ist innerhalb der Titrationsfehler und übrigen Versuchsfehler konstant (siehe Versuch 1). Hieraus, aus der Konstanz des Koeffizienten $k$ und seiner Übereinstimmung in beiden Versuchen ergibt sich der rasche Verlauf der Verseifung nach der zweiten Stufe gegenüber der nach der ersten und für die Geschwindigkeit der Abspaltung des ersten Alkyls das Zeitgesetz (1).

Daß die Konstanz der Koeffizienten keine hervorragende ist, ist auf die geringe Genauigkeit zurückzuführen, mit welcher Natriumcarbonat als einsäurige Base titriert werden kann. Wesentlich ist es, daß die Werte von $k$ gangfrei sind und aus dem Mittelwert derart herausfallen, daß zu großen Werten regelmäßig zu kleine und umgekehrt folgen, was ein deutliches Zeichen von Analysenfehlern ist.[1]

Das Zeitgesetz (1) gilt in der angeführten Form nur für Werte von $x$, die ihrer Größenordnung nach von $b$ nicht wesentlich verschieden sind. Es gilt also nicht mehr für $x = 0$. Das Zeitgesetz, das auch für $x = 0$ Gültigkeit besitzt, ist von der Form

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{(a-x)(b-x)}{c+x}, \qquad (8)$$

[1] Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, *35* (1914), 1195.

wo $c$ die zur Mischzeit vorhandene Bicarbonatkonzentration bedeutet. Setzt man in Gleichung (8) $x = 0$, so ist $k$ die Geschwindigkeit für die in Äqualen ausgedrückten Konzentrationen $a = b = c = 1$. Sodann ergibt sich im Hinblick auf die Reaktionsgleichung

$$R_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + 2\,ROH$$

für die Konstante des Zeitgesetzes von der Form

$$\frac{-d[R_2CO_3]}{dt} = k[OH'][R_2CO_3]$$

als Mittel aus beiden Versuchen der Wert

$$k = 4{\cdot}5 \times 10^{-4} \times 2 \times 6 \times 10^{-11} \times 10^{14} = \mathbf{5{\cdot}4},$$

wenn die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure zu $6 \times 10^{-11}$ angenommen wird.

## Verseifung von Diäthylcarbonat.

$P$ und $M$ in Kubikzentimetern 0·1-norm. HCl pro 20 $cm^3$ des Reaktionsgemisches.

### 3. Versuch.

$0{\cdot}1334\,(C_2H_5)_2CO_3 + 0{\cdot}4\,Na_2CO_3$.

| $t$ | $P$ | $x$ | $a-x$ | $b-x$ | $10^4 k$ (2) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 70·2 | 0·0490 | 0·0844 | 0·3510 | — |
| 1080 | 62·3 | 0·0885 | 0·0449 | 0·3115 | 1·3 |
| 2500 | 57·9 | 0·1105 | 0·0229 | 0·2895 | 1·6 |
| | | | | | 1·4 |

Zufolge der geringen Löslichkeit des Äthylesters war das reagierende System von Anfang an entmischt. Mit der ersten Probeentnahme wurde darum so lange zugewartet, bis das System durch die fortschreitende Verseifung eben homogen geworden war.

Bei folgendem Versuch wurde von vornherein von einer verdünnteren, homogenen Esterlösung ausgegangen.

4. Versuch.

$$0{\cdot}0546\,(C_2H_5)_2CO_3 + 0{\cdot}2\,Na_2CO_3.$$

| $t$ | $P$ | $M$ | $x$ | $a-x$ | $b-x$ | $10^4\,k$ (2) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 39·9 | 79·3 | 0·0005 | 0·0541 | 0·1995 | — |
| 30 | 38·3 | — | 0·0085 | 0·0461 | 0·1915 | 1·1 |
| 70 | 37·5 | 79·2 | 0·0125 | 0·0421 | 0·1875 | 1·3 |
| 240 | 35·8 | 79·4 | 0·0210 | 0·0336 | 0·1790 | 1·2 |
| 490 | 34·4 | 79·3 | 0·0280 | 0·0266 | 0·1720 | 1·3 |
| | | | | | | 1·3 |

Beide Versuche liefern für die Geschwindigkeitskonstante denselben Wert. Die Einzelwerte von $k$ schwanken weniger als bei den Versuchen mit dem Methylester. Einerseits ist dies darauf zurückzuführen, daß in der Titrationsmethode schon mehr Übung erlangt worden war, andrerseits darauf, daß nach der Vorschrift von N. Bjerrum[1] gegen eine mit Phenolphtalein angefärbte Sörensen'sche Pufferlösung $[H^{\cdot}] = 10^{-8{\cdot}4}$ als Vergleichsfärbung titriert wurde.

Als Mittel aus beiden Versuchen berechnet sich für die auf $[OH'] = 1$ bezogene Geschwindigkeitskonstante

$$k = 1{\cdot}3 \times 10^{-4} \times 2 \times 6 \times 10^{-11} \times 10^{14} = \mathbf{1{\cdot}6}.$$

Wie in vielen anderen Fällen verseift also der Methylester etwas rascher als der Äthylester.

Im Anschluß an die alkalische Verseifung wurde noch versucht, die saure Verseifung des Kohlensäureesters zu messen. Zu diesem Zwecke wurde das Reaktionsgemisch (25°)

$$0{\cdot}1896\,(CH_3)_2CO_3 + 0{\cdot}2\,HCl$$

hergestellt und die laufende Esterkonzentration derart bestimmt, daß Proben desselben mit einer gemessenen Menge überschüssiger $n$-Lauge am Rückflußkühler zur vollständigen Verseifung des noch vorhandenen Esters durch eine Stunde

[1] N. Bjerrum, Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen. Stuttgart 1914. Ferner Zeitschr. für analyt. Chemie, *56* (1917), 13 und 81.

am Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen mit 0·1-norm. HCl und Phenolphtalein als Indikator zurückgemessen wurden.

Der Fortschritt in der sauren Verseifung muß sich auf diese Weise in einem zunehmenden Verbrauch an der zur Rücktitration erforderlichen Menge 0·1-norm. HCl zu erkennen geben.

Der Versuch mit obigem Reaktionsgemisch hat nun ergeben, daß die saure Verseifung selbst nach zwei Tagen zu einem merklichen Betrage mit Sicherheit nicht festgestellt werden kann. Jedenfalls ist es feststehend, daß die Verseifung des ersten Alkyls des Neutralesters in saurer Lösung mit außerordentlicher Langsamkeit erfolgt. Ob tatsächlich Verseifung vor sich geht und die Aufdeckung des Zeitgesetzes derselben soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Vorliegende Verseifungsstudie wirft einiges Licht auf die Frage nach der chemischen Natur der Kohlensäure. Es erhebt sich nämlich die Frage: Ist die Kohlensäure eine Carbonsäure, und wenn ja, ist sie eine Mono- oder Dicarbonsäure?

Als Dicarbonsäure wäre sie zu den symmetrischen zu zählen. Für die Ester der letzteren hat sich aber ergeben, daß das Verhältnis der Konstanten der alkalischen Verseifung $k_1 : k_2$ um so größer ist, je näher die beiden Carboxylgruppen räumlich aneinanderrücken. Bei den Kohlensäureestern wäre also ein sehr großer Wert dieses Verhältnisses vorauszusehen. Der Versuch hat aber umgekehrt einen außerordentlich kleinen Wert sichergestellt.

Für die saure Verseifung ergeben die symmetrischen Dicarbonsäureester in der Regel einen in die Nähe von 2 fallenden Wert für das Konstantenverhältnis. Die Kohlensäureester weisen dem hingegen wieder einen sehr kleinen Wert des Verseifungskoeffizientenverhältnisses auf.

Nach dem Verhalten der Ester bei der Verseifung ist demnach die Kohlensäure keine Dicarbonsäure.

Es frägt sich nun, ob sie eine Monocarbonsäure ist. Ihrer wahren Stärke[1] der ersten Säurestufe nach ist sie stärker als Essigsäure. Nachdem Säurestärke und alkalische Verseifungskonstante einigermaßen symbat gehen, sollten die Kohlensäureester etwas rascher verseifen als die entsprechenden Essigsäureester. Tatsächlich verseifen sie etwas langsamer, jedenfalls aber sehr viel langsamer als die Ameisensäureester, wie dies aus der folgenden, für 25° geltenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

| | Säurestärke | Methylester | Äthylester |
|---|---|---|---|
| Kohlensäure..... | $7{\cdot}2 \times 10^{-4}$ | 5·4 | 1·6 |
| Ameisensäure..... | $2{\cdot}1 \times 10^{-4}$ | 2400·0 | 1400·0 |
| Essigsäure ..... | $1{\cdot}8 \times 10^{-5}$ | 11·0[2] | 6·56[3] |

Ausschlaggebender ist aber das Verhalten der Kohlensäureester bei der sauren Verseifung. Obwohl die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen sind, kann auf Grund der vorläufigen Ergebnisse gesagt werden, daß die ungewöhnlich langsame saure Verseifung der Kohlensäureester gegen die Einreihung der Kohlensäure unter die Monocarbonsäuren zu sprechen scheint.

Damit im Einklang steht die Formel der Kohlensäure gegenüber der der Carbonsäuren. Bei letzteren erscheint die Carboxylgruppe an Alkyl, beziehungsweise an Kohlenstoff gebunden. Eine Ausnahme hiervon macht die Ameisensäure, die die Carboxylgruppe an Wasserstoff abgebunden hat. Man kann aber sehr wohl das Wasserstoffatom als das einfachste gesättigte Alkyl $C_nH_{2n+1}$ auffassen,[4] denn für $n = 0$ geht diese Gruppe in H über. Die Kohlensäure enthält demhingegen die Carboxylgruppe an Hydroxyl, also an Sauerstoff abgebunden. Es nimmt daher die Ameisensäure in der

---

[1] A. Thiel, Zeitschr. für Elektrochemie, *22* (1916), 423. — Hier auch die übrige Literatur.

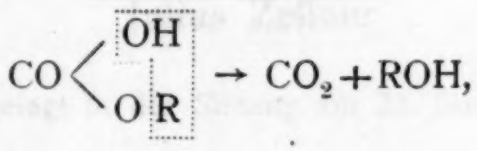
[2] J. J. A. Wijs, Zeitschr. für physik. Chemie, *11* (1893), 492, und *12* (1893), 514.

[3] E. W. Dean, Amer. Chem. Journ. Scien. Sill. [4], *35* (1913), 605.

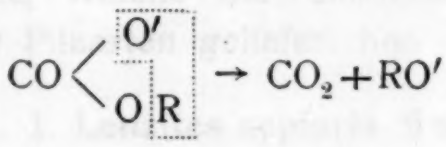
[4] Vgl. K. Kubierschky, Zeitschr. f. angew. Chemie, *26*, I (1913), 730.

Reihe der Carbonsäuren eine Grenzstellung ein, während die Kohlensäure außerhalb der Grenzen zu stehen kommt.

Eine andere Frage, die angesichts der raschen sauren und alkalischen Verseifung der Kohlensäureester nach der zweiten Verseifungsstufe auftaucht, ist die nach dem Mechanismus dieses raschen Vorganges. Die rasche Abspaltung des zweiten Alkyls ist auffallend und sie wird noch auffallender, wenn sie sich als von der Azidität unabhängig erweisen sollte, wofür manches zu sprechen scheint. Alsdann liegt der Gedanke nahe, daß es sich hier um gar keine Esterverseifung handelt, sondern vielleicht um einen intramolekularen Vorgang, den man durch die Reaktionsgleichung




beziehungsweise durch




und die rasche Folgewirkung

$$RO' + H \cdot \rightarrow ROH$$

zum Ausdruck bringen kann. Wenn dem so ist. so steht zu erwarten, daß sich dieser Mechanismus auch bei anderen Verbindungen, deren Hydrolyse zu nichtexistenzfähigen Körpern mit mehr als einem an demselben Kohlenstoff abgebundenen Hydroxyl führt, wiederfinden wird. Ich habe vor, in dieser Hinsicht namentlich die Orthokohlensäureester und Orthocarbonsäureester zu untersuchen und darüber dann zu berichten.

## Zusammenfassung.

Es wurde die Verseifung des Methyl- und des Äthylesters der Kohlensäure untersucht und gefunden, daß das erste Alkyl in alkalischer Lösung meßbar verseift,

daß die Geschwindigkeit der Ester- und der Hydroxylionkonzentration proportional und von derselben Größenordnung ist wie etwa die der Essigsäureester.

In saurer Lösung ist die Verseifung eine ungewöhnlich langsame.

Die Verseifung der Kohlensäureester nach der zweiten Verseifungsstufe ist sowohl in alkalischer als in saurer Lösung ein praktisch momentaner Vorgang.

# Zur Chemie der höheren Pilze

XII. Mitteilung

## Über *Lenzites sepiaria* Sw., *Panus stypticus* Bull. und *Exidia auricula Judae* Fr.

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1917)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen[1] berichte ich über die Resultate, welche die chemische Analyse einiger holzbewohnender Pilzarten geliefert hat.

### 1. Lenzites sepiaria Sw.

Der Pilz war im Dezember 1916 auf Fichtenstrünken in Wäldern bei Obergrafendorf gesammelt worden. Die Menge desselben betrug lufttrocken (mit 12% Feuchtigkeit) 400 *g*.

Petrolätherauszug. Derselbe wog etwa 8 *g*; er besteht aus einem gelbbraunen fetten Öl, das infolge reichlich vorhandenen Ergosterins bei gewöhnlicher Temperatur salbenartige Konsistenz besitzt. Es wurde nicht näher untersucht.

Ätherauszug. Die Menge desselben ist gering (etwa 4 *g*); mittels Essigesters läßt sich ein Ergosterin in relativ erheblicher Quantität daraus erhalten; die Mutterlaugen dieser Krystallisation bestehen der Hauptsache nach aus einem harzartigen Körper von gelbroter Farbe, über dessen Eigenschaften Bachmann[1] bereits vor längerer Zeit einige Angaben gemacht hat, die ich bestätigen kann. Das Harz ist löslich

---

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 124, p. 225 (1915).

[2] Programm des Gymnasiums in Plauen, 1886, p. 26.

in Alkohol, Äther, Chloroform und Amylalkohol, wenig in Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkeloliv, durch Kaliumbichromat braunrot gefärbt, Blei-, Kupfer- und Kaliumazetat liefern rotbraune Trübungen, Magnesiumazetat eine rote Färbung.

Durch Soda wird das Harz nur teilweise in Lösung gebracht, vollständig dagegen durch verdünnte Laugen; aus diesen Lösungen scheiden sich die Harzsäuren beim Versetzen mit Mineralsäuren in gelben, gut filtrierbaren Flocken ab.

Alkoholischer Auszug. Der nach Beseitigung des Lösungsmittels verbleibende braune Rückstand, dessen Menge beträchtlich ist, wird mit lauwarmem Wasser behandelt und dadurch in einen wasserlöslichen Anteil *A* und einen in Wasser schwer löslichen Anteil *B* zerlegt.

Die Flüssigkeit *A* wird zum dünnen Syrup eingedampft und dieser einen Tag in der Eiskälte stehen gelassen; es scheidet sich eine Krystallisation aus, die abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle 1 bis 2 Mal aus heißem wässerigen Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält schließlich Krystallnadeln vom Fp. 166°, die alle Eigenschaften des Mannits aufweisen, so daß an der Identität des Stoffes nicht gezweifelt werden kann. Ausbeute 0·4 *g* (also etwa 0·1%).

Aus der Mutterlauge der Mannitkrystallisation scheiden sich nach einigem Stehen große, körnige, wasserhelle Krystalle aus, die aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert werden. Es liegt Mykose vor. Die Substanz schmilzt in ihrem Krystallwasser bei 100°, wasserfrei bei 210°, ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Die Analyse gibt auf Mykose stimmende Werte.

0·5832 *g* lufttrockene Substanz, bei 125° zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergibt einen Gewichtsverlust von 0·0551 *g*. Daher Krystallwasser 9·44%, berechnet 9·52%.

Die getrocknete Substanz, in 25 $cm^3$ Wasser gelöst, dreht im 200 *mm*-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 24·4° Ventzke = 8.46192 Kreisgrade. Daher $[\alpha] = 200·3°$ gegen 199° der Literatur.

In der Mutterlauge von der Mykose sind nur sehr geringe Mengen Substanz vorhanden; es lassen sich Cholin durch

die Fällung mit Kaliumquecksilberjodid und Glucose durch die bekannten Reaktionen (Molisch's Reaktion, Phenylhydrazinprobe) nachweisen.

Der in Wasser schwer lösliche Anteil *B*, dessen Menge 40 *g*, also etwa 10% beträgt, wird mit siedendem 95prozentigem Alkohol behandelt. Man erhält einen sehr schwer löslichen braungefärbten und einen in heißem Alkohol leichter löslichen, gelbroten Körper. Beide Stoffe sind amorph und zeigen phlobaphenartigen Charakter.

Der braungefärbte Körper ist in Alkohol und Azeton auch in der Siedehitze sehr schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Nur Laugen nehmen ihn leicht mit braungrüner Farbe auf; aus diesen Lösungen wird er durch verdünnte Mineralsäuren vollständig gefällt. Die alkoholische Lösung gibt ganz ähnliche Reaktionen wie der unten beschriebene gelbrote Körper, nur sind die Niederschläge dunkler gefärbt. Die Menge des braunen Stoffes ist relativ gering (zirka 1%).

Der gelbrote Körper ist in wasserhältigem, siedendem Alkohol so leicht löslich, daß die Lösung beim Erkalten gallertartig erstarrt; er löst sich auch leicht in heißem Aceton, wenig in Wasser, Äther und Chloroform, gar nicht in Benzol. Lauge löst mit dunkelolivbrauner Farbe, Säurezusatz stellt die Rotfärbung wieder her und bewirkt zugleich Fällung. Soda verhält sich ähnlich wie Lauge, löst aber nicht vollständig. Die alkoholische Lösung wird durch Barytwasser dunkeloliv, durch Bleizucker und Bleiessig erst beim Erwärmen und nicht vollständig in rotbraunen Flocken gefällt; Eisenchlorid färbt dunkelviolettbraun, Bichromat gibt nur einen etwas dunkleren Farbenton; Kalzium- und Magnesiumazetat färben dunkler rot ohne Fällung, ebenso ammoniakalisches Silbernitrat, das auch beim Kochen nicht reduziert wird. Der Körper ist stickstoffrei; die heißbereitete wässerige Lösung wird durch Kochsalzgelatine nicht gefällt.

Analyse:

0·2422 *g* der im Vakuumexsikkator getrockneten Substanz gaben 0·1890 *g* $H_2O$ und 0·6097 *g* $CO_2$ entsprechend 8·67% H und 68·65% C.

0·2463 *g* Substanz lieferten 0·1900 *g* $H_2O$ und 0·6150 *g* $CO_2$ entsprechend 8·57% H und 68·09% C.

Gefunden im Mittel 8·62% H und 68·37% C. Diese Zahlen würden der Formel $C_{28}H_{42}O_7$ (mit 8·57% H und 68·57% C genügeleisten.

Die Substanz enthält eine geringe Menge Asche (0·4%), die bei der Berechnung in Abzug gebracht wurde.

Glykosidischer Natur scheint der Körper nicht zu sein; wenigstens gelang es nicht bei der Hydrolyse mit Säuren Zuckerbildung nachzuweisen. Die Kalischmelze ergab keine Produkte, deren Identifizierung möglich gewesen wäre. Konzentrierte Salpetersäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf den Körper heftig ein und bildet ein blaßgelbes, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliches Produkt. Kocht man den ursprünglichen Körper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumazetat, so geht die Substanz in Lösung; beim Eingießen des Reaktionsproduktes in kaltes Wasser erhält man einen pulverigen Körper, der zum Unterschied von der Muttersubstanz in Benzol leicht löslich ist und keine Reaktion mit Eisenchlorid gibt. Da alle Versuche, zu krystallisierenden Abkömmlingen zu gelangen, bisher negative Resultate ergaben, wurde auf ein näheres Studium dieser Verbindungen verzichtet.

Ich möchte bemerken, daß ich derartige gelb- bis braungefärbte amorphe Stoffe bereits mehrfach bei Pilzen beobachtet habe, so bei *Polyporus igniarius, fomentarius, applanatus, Pholiota squarrosa* und *Hypholoma fasciculare*. Trotz ihrer äußerlich ähnlichen Eigenschaften scheinen sie doch bisweilen von sehr verschiedener Zusammensetzung zu sein; dies geht z. B. aus den sehr abweichenden Analysendaten hervor, die sich bei dem oben beschriebenen Körper und dem seinerzeit aus *Polyporus applanatus* isolierten Stoff[1] ergeben haben. Doch dürfte es sich wohl in allen Fällen um Körper handeln, die den Phlobaphenen oder den Resinotannolen nahestehen, wenn sie auch nicht in allen Punkten mit ihnen übereinstimmen.

Wässeriger Auszug. Die dunkelgefärbte Lösung wird mit basischem Bleiazetat gefällt. Dabei wird ein dunkelbraun gefärbter Stoff, der eine schwarzgrüne Eisenreaktion gibt, niedergeschlagen. Die Fällung gibt nach der Zersetzung mit

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 124, p. 225 (1915).

Schwefelwasserstoff eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit, die zum dünnen Syrup eingedampft und mit Alkohol gefällt wird. Man erhält gelbliche, klebrige Flocken, die mit starkem Alkohol gewaschen werden; dieselben sind ein Kohlehydrat, das Fehling'sche Lösung nicht direkt, wohl aber nach der leicht erfolgenden Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure reduziert. Die wässerige Lösung gibt keine Jodreaktion, wird durch Ätzbaryt und Bleizucker in der Wärme gefällt und trocknet beim Eindampfen gummiartig ein.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag liefert, nachdem es mit Schwefelwasserstoff entbleit worden ist, eine kleine Menge eines wenig gefärbten Rückstandes, in welchem sich noch Reste des obigen Kohlehydrates, deutlich nachweisbare Cholinmengen und unorganische Bestandteile (hauptsächlich Kalium, daneben wenig Kalzium und etwas Phosphorsäure) vorfinden.

Membransubstanz. Die lederige Gerüstsubstanz, welche die Hauptmenge des Pilzgewichtes ausmacht, wurde einer genaueren Untersuchung unterzogen; 70 *g* des mit den oben genannten Lösungsmitteln behandelten Pilzpulvers werden mit 1prozentiger Schwefelsäure im Autoklaven durch 3 Stunden bei etwa 3 Atmosphären Druck behandelt; dabei gehen etwa 65 bis 70% des Materiales in Lösung. Die hellgelbe Flüssigkeit wird mit $BaCO^3$ von der Schwefelsäure befreit, filtriert und im Vakuum eingedampft; der zurückbleibende Syrup erstarrt nach mehrtägigem Stehen an feuchter Luft (nicht im Exsikkator) zu einem Krystallbrei; die Krystallisation wird abgesaugt und zweimal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert.

Die Substanz erweist sich ihren ganzen Eigenschaften nach als Traubenzucker, der das hauptsächliche Spaltungsprodukt der Membransubstanz darstellt.

Feines Krystallpulver, das unter 100° schmilzt und sodann sein Krystallwasser abgibt; wasserfrei schmilzt die Substanz bei 145°; löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisiert nur langsam und in sehr kleinen Krystallen; ist schwer löslich in kaltem hochprozentigem Alkohol; schmeckt süß, reduziert stark Fehling'sches Reagens, gibt die Reaktion nach Molisch, die Phenylosazonreaktion nach Fischer. Die wässerige Lösung zeigt Multirotation.

1·1845 *g* getrocknete Substanz, in 25 *cm*³ Wasser gelöst, zeigte 5 Minuten nach dem Auflösen eine Drehung von 25·5° Veutzke, nach 24stündigem Stehen von 14·4° Veutzke (= 4·99392 Kreisgraden). Daraus berechnet sich $[\alpha] = 52·70°$ bei 18° C.

Die dicke Mutterlauge der Glukoseabscheidung wird mit etwas Wasser verdünnt und zur Abscheidung gummiartiger Stoffe mit Alkohol versetzt; man gießt von der zähen, am Boden des Gefäßes sich absetzenden Masse ab, verdampft den Alkohol und setzt zu der erkalteten Flüssigkeit eine verdünnte essigsaure Lösung von Phenylhydrazin; es beginnt sofort eine Trübung, nach einigen Stunden hat sich ein ziemlich reichlicher Niederschlag abgesetzt; man saugt ab, wäscht mit warmem Azeton gut nach und krystallisiert aus siedendem Azeton und heißem Wasser (unter Tierkohlezusatz) um. Die völlige Reinigung des übrigens gut krystallisierenden Körpers ist langwierig und verlustreich. Es liegt das Mannosephenylhydrazin vor.

Glitzerndes Krystallpulver, von gelblicher Farbe, unter dem Mikroskop rhomboedrische Formen zeigend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Azeton, in den heißen Lösungsmitteln besser löslich, namentlich in siedendem Wasser; in Äther und Benzol fast unlöslich. Der von Fischer angegebene Schmelzpunkt 195 bis 200° konnte zwar nicht erreicht werden, doch besteht bezüglich der Identität kein Zweifel, da die Analyse einen gut stimmenden Wert für den Stickstoffgehalt ergab.

0·2100 *g* Substanz lieferten 19·9 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 740 *mm* Druck und 20° C; daraus berechnet sich N = 10·49% gegen 10·37% der Theorie.

Der dunkel gefärbte Rest der Membransubstanz, der bei der Behandlung mit Schwefelsäure unter Druck nicht in Lösung gegangen war, wird einige Stunden mit rauchender Salzsäure gekocht; man filtriert, dampft ein, nimmt den Rückstand mit heißem Wasser auf und engt nach dem Filtrieren bis auf ein kleines Volumen ein. Es krystallisiert Glucosaminchlorhydrat aus, das, zweimal aus salzsäurehältigem Wasser umkrystallisiert, rein erhalten wird. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt etwa 0·3% der Membransubstanz.

0·1667 *g* der im Exsikkator über Kalk getrockneten Substanz ergaben 0·1100 *g* AgCl, daher Cl = 16·31%, berechnet 16·47%.

Der mit Salzsäure ausgekochte und gewaschene Rest gibt noch etwa 4% des ursprünglichen Zellwandgewichtes an 10prozentige Lauge in Form dunkler, humoser Stoffe ab, die aus der alkalischen Lösung durch Säuren flockig gefällt werden; diese Substanzen sind in Wasser unlöslich, hingegen in Alkohol und Ammoniak löslich; die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker und Bleiessig gefällt; die alkalische Lösung wirkt auf Fehling'sches Reagens stark reduzierend.

Auch Pentosane sind in der Gerüstsubstanz enthalten.

5·408 *g* trockener Gerüstsubstanz gaben nach der Methode von Tollens[1] 0·208 *g* Phlorogluzide, wovon 0·1167 *g* in 95prozentigem Alkohol löslich, somit als Methylfurolphlorogluzide zu betrachten sind. Daraus berechnet sich nach Tollens und Mayer[2] ein Gehalt von ungefähr 1·5% Pentosan und 3·5% Methylpentosan.

## 2. Panus stypticus Bull.

Das Material war im Dezember 1916 auf Fichtenstrünken bei Obergrafendorf (N. Ö.) gesammelt worden. Die Menge der lufttrockenen Substanz betrug 170 *g*.

Petrolätherauszug. Derselbe enthält eine geringe Menge (zirka 2 *g*) eines braunen fetten Öles, das nicht näher untersucht wurde.

Ätherauszug. Dieser ist braunrot, harzartig. Durch Auflösen in heißem Essigester läßt sich ein beim Verdunsten allmählich auskrystallisierender Körper gewinnen, der seinen Eigenschaften nach (Krystallform, Löslichkeit, Liebermann'sche Reaktion, Probe mit Chloroform und Schwefelsäure) sich als ein Ergosterin erweist. Zur näheren Untersuchung war die Substanzmenge (0·2 *g*) nicht ausreichend.

Die Hauptmenge des Ätherauszuges ist ein rotbraunes Harz (Ausbeute 12 *g*); die relativ große Menge desselben ist auffallend, da der Pilz ungefärbt ist. Dieses Harz löst sich in Alkohol mit grüner Fluoreszenz, ferner in Essigester,

---

[1] Landwirtsch. Versuchsstationen, 1893, p. 381; Journal für Landwirtschaft, 1900, p. 357.

[2] Journal für Landwirtschaft, 1907, p. 268.

Azeton, Chloroform und Benzol; weiters ist es zum größten Teil in Lauge wie auch in Soda löslich und wird aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren in gelblichen Flocken gefällt. Die gelbrote alkoholische Lösung wird durch Bleizucker, Bleiessig, Kupfer- und Kalziumazetat, nicht durch Magnesiumazetat gefällt. Eisenchlorid färbt dunkler unter Bildung einer Trübung, Bichromat gibt keine Reaktion. Die rotgelbe Lösung des Harzes in Essigsäureanhydrid färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure schwarzgrün.

Alkoholauszug. Die nur wenig gefärbte Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten des Lösungsmittels einen rotgelben Stoff in kleiner Menge ab. Derselbe ist phlobaphenartiger Natur, in Wasser schwer löslich und gibt eine blaue Eisenreaktion. Naumann[1] tut bereits dieses Stoffes Erwähnung.

Das Filtrat scheidet nach dem Einengen eine Krystallisation (0·8 *g*) ab, die sich als ein Gemisch von Mannit und Mykose erweist. Die Trennung der beiden Körper erfolgte so, wie oben bei *Lenzites* angegeben. Ich begnügte mich mit der Bestimmung der Schmelzpunkte, da bezüglich der Identität der Stoffe kein Zweifel besteht, auch Bourquelot[2] ihr Vorkommen bereits konstatiert hat.

In der Mutterlauge der Mykose sind nur mehr geringe Mengen Substanz enthalten, Cholin und Traubenzucker lassen sich in bekannter Weise nachweisen.

Der Wasserauszug wird eingeengt und liefert bei der fraktionierten Fällung mit Alkohol zwei Kohlehydrate, deren Reaktionen in der folgenden Tabelle einander gegenübergestellt sind:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| 95prozentiger Alkohol | fällt leicht in schleimigen, faserigen, am Glase nicht haftenden Massen | fällt nur die sehr konzentrierte Lösung, wobei die Substanz als klebrige, am Glase haftende Masse sich ausscheidet |

[1] Dissertation, Dresden 1895, über den Gerbstoff der Pilze.

[2] Bull. de la société mycologique de France, 1892.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Äther | beim Durchschütteln keine Emulsion | beim Durchschütteln Emulsionsbildung |
| Bleizucker-lösung | keine Fällung | Fällung |
| Bleiessiglösung | gallertartige Fällung | flockige Fällung |
| Kupferazetat (mit oder ohne Ammoniak) | fällt nicht | fällt nicht |
| Ätzbarytlösung | grobflockige Fällung | feinflockige Fällung |
| Eisenchlorid | keine Reaktion | schwache Trübung |
| Eisenchlorid und Ammoniak | gallertartige, vollständige Fällung | keine Fällung, rote Färbung |
| Fehling'sche Lösung (in der Kälte) | fällt nicht | fällt nicht |
| Fehling'sche Lösung (beim Kochen) | wird nicht reduziert | wird nicht reduziert |

Die beiden Kohlehydrate entsprechen in ihren Eigenschaften ganz auffällig den von Boudier[1] vor langer Zeit beschriebenen und als Viskosin und Mycetid bezeichneten Substanzen. Freilich ist zu bemerken, daß weder Boudier's noch meine Körper rein sind; auf die Schwierigkeiten, die sich bei der Reindarstellung ergeben, habe ich bereits früher[2] aufmerksam gemacht.

Von unorganischen Bestandteilen finden sich im Wasser viel Kalium, etwas Kalzium, viel Phosphorsäure, deutlich nachweisbare Mengen von Chlor und Schwefelsäure.

Gerüstsubstanz. Bezüglich derselben liegt eine alte Arbeit von Braconnot[3] vor, der bereits ihren Stickstoffgehalt erkannte. Behandelt man die mit indifferenten Lösungsmitteln extrahierte Substanz in gleicher Weise, wie es oben bei

[1] Die Pilze, übersetzt von Husemann, 1867.

[2] Diese Sitzungsberichte, 1906, p. 105.

[3] Annales de chimie 79, p. 256 (1811).

*Lenzites* beschrieben wurde, so erhält man ohne Schwierigkeit Glucosaminchlorhydrat (Ausbeute 0·3 *g* aus 100 *g* Trockensubstanz).

0·1250 *g* trockener Substanz lieferten 0·0837 *g* AgCl, daher Cl = 16·55%, berechnet 16·47%.

### 3. Exidia auricula Judae Fr.

Das Material war auf Holunderstämmen in Aussee (Steiermark) im Sommer 1916 gesammelt worden; die Gewichtsmenge des lufttrockenen Produktes betrug 200 *g*.

Petrolätherauszug. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem braunen, fetten Öl, das nicht näher untersucht wurde. (Ausbeute 2 *g*.)

Ätherauszug. Die Menge desselben ist sehr gering; er besteht hauptsächlich aus einem Ergosterin, das aus Alkohol-Essigestergemisch umkrystallisiert, die typischen Eigenschaften dieser Körpergruppe zeigt (Löslichkeit, Farbenreaktionen usw.). Daneben ist noch eine kleine Menge Harz vorhanden. Braconnot[1] fand auch Fumarsäure. Zur Isolierung derselben wären größere Substanzmengen nötig, als mir zur Verfügung standen.

Der Alkoholauszug ist auch fast ganz in Wasser löslich; phlobaphenartige Stoffe sind nicht vorhanden. Nach Beseitigung einer schwer filtrierbaren opalisierenden Trübung wird die wässerige Flüssigkeit eingeengt; es scheiden sich Krystalle aus, die abgesaugt und aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert werden. Es liegt Mykose vor, deren Anwesenheit bereits Bourquelot[2] festgestellt hat.

0·5065 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 125° 0·0487 *g* = 9·61% $H_2O$; berechnet 9·52%.

0·4578 *g* wasserfreie Substanz, in 25 $cm^3$ Wasser gelöst, drehen bei 15° C. im 200 *mm*-Rohr um 21·2° Veutzke = 7·35216 Kreisgrade nach rechts; daher $[\alpha] = +200·7°$; in der Literatur wird das spezifische Drehungsvermögen der Mykose mit +199° angegeben.

Sonst konnte im alkoholischen Auszug nur eine kleine Menge Cholin in bekannter Weise nachgewiesen werden.

---

[1] Annales de chimie 79, p. 256 (1811) und 87, p. 249 (1812).

[2] Bull. de la société mycologique de France 1892.

Wasserauszug. Bei Behandlung mit Wasser quillt der trockene Pilz ganz außerordentlich stark auf, wobei er sein 11 bis 12faches Gewicht an Wasser aufnimmt und eine dementsprechende Volumsvermehrung erfährt. In kaltes Wasser geht nicht viel Substanz, mehr bei anhaltendem Kochen. Wird die so erhaltene Lösung eingeengt und mit Alkohol gefällt, so erhält man eine fädig-schleimige Ausscheidung, die nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen eine gelbliche, spröde, völlig amorphe Masse bildet. In diesem Zustand ist sie auch in heißem Wasser nur schwer löslich, die Lösung gibt alle Reaktionen des Boudier'schen Viskosins (s. oben bei *Panus*). Die Rohausscheidung ist ziemlich aschenreich, durch Wiederauflösen, Zusatz von Salzsäure und neuerliche Fällung mit Alkohol läßt sich die Hauptmenge der mineralischen Verunreinigungen beseitigen. Reichlicher als durch bloßes Kochen läßt sich das Kohlehydrat durch Behandlung des Materials mit Wasser unter Druck (3 Stunden bei 3 Atmosphären) in Lösung bringen. Man filtriert heiß und verfährt wie oben.

Die Fähigkeit des Körpers, viskose Lösungen zu bilden, ist sehr groß, eine 2prozentige Lösung fließt bei 15° schon äußerst langsam; hingegen ist die Neigung zur Gelbildung nicht hervorragend. Die Hydrolyse des Körpers läßt sich am schnellsten in der Weise bewerkstelligen, daß man ihn mit 1prozentiger Schwefelsäure im Druckkessel durch einige Stunden bei 2 bis 3 Atmosphären Druck behandelt; man filtriert von einer geringen Menge ungelöster Substanz ab, neutralisiert mit $BaCO_3$, filtriert neuerdings und dampft im Vakuum zum dünnen Syrup ein; nun versetzt man mit dem 1 bis 2fachen Volumen Alkohol, wobei sich dextrinartige Stoffe ausscheiden; dieselben sind in wässeriger Lösung durch Bleizucker, Bleiessig, Kupferacetat, Ätzbaryt und Fehling'sche Lösung (unvollständig) fällbar und reduzieren das letztgenannte Reagens beim Kochen.

Nach Beseitigung dieser Körper wird der Alkohol verdunstet. Ein Teil des zurückbleibenden Syrups wird mit Traubenzuckerkrystallen geimpft und längere Zeit stehen gelassen. Nach einigen Wochen tritt eine geringe Krystallisation

von Traubenzucker auf; doch ist dieser Stoff jedenfalls nur ein nebensächliches Produkt der Hydrolyse.

Ein anderer Teil des Syrups wird in der Kälte mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt; nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung eines Niederschlages, der bald sehr reichlich wird; nach 24 Stunden wird derselbe abgesaugt, mit Azeton gewaschen und aus siedendem Wasser (unter Tierkohlezusatz) umkrystallisiert.

Die Reinigung des Körpers ist trotz seiner guten Krystallisationsfähigkeit ziemlich mühsam und verlustreich. Es liegt das Mannosephenylhydrazon vor.

0·2090 *g* trockener Substanz ergaben 20·4 *cm*³ feuchten N bei 24° C. und 753 *mm* Druck; daher N = 10·68%; berechnet 10·37%.

Ein anderer Teil des Syrups (oder auch des Pilzschleims selbst) wird mit Salpetersäure auf dem Wasserbad behandelt; nach dem Eindampfen erhält man eine ziemlich reichliche Krystallisation; dieselbe erweist sich ihren ganzen Eigenschaften nach als Oxalsäure.

0·515 *g* Substanz wurden in Wasser gelöst, als Kalksalz gefällt, dieses gewaschen, getrocknet und darin das Kalzium bestimmt; gefunden 0·2305 *g* CaO = 44·75%, berechnet 44·44%.

Schleimsäurebildung war nicht zu konstatieren.

Aus diesen Resultaten folgt, daß das wesentliche Spaltungsprodukt des Pilzschleims Mannose ist und daß daher derselbe als ein Mannan zu betrachten ist.

Außer der Schleimsubstanz finden sich im Wasserauszug nur geringe Mengen anderer Stoffe, besonders Kaliumphosphat.

Aus der Membransubstanz, die nach der Behandlung des Pilzes mit Wasser unter Druck ungelöst zurückbleibt und deren relative Menge nur gering ist, kann man in der bereits mehrfach erwähnten Weise Glucosaminchlorhydrat ohne Schwierigkeit, freilich nur in sehr geringer Menge gewinnen.

0·0650 *g* Substanz gaben 0·0433 *g* AgCl, entsprechend 16·53% Cl; berechnet 16·47%.

# Über die Substitutionsprodukte der Aminophenole und ihrer Derivate

Von

**Dr. Walter Fuchs**

**Aus dem Institut für Organische, Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn**

**(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1917)**

## Allgemeiner Teil.

Die Verhältnisse, die beim direkten Eintritt von Substituenten in den Benzolkern herrschen, sind schon von vielen Chemikern untersucht worden. Die Übersicht über die Resultate der zahlreichen Untersuchungen wird dadurch sehr erleichtert, daß C. F. Holleman eigene und fremde Forschungen auf diesem Gebiet in seinem Buche: »Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern« (Leipzig, Veit, 1910) zusammengefaßt hat.

Wenn im Benzolkern bereits ein Substituent enthalten ist, geht der Eintritt eines zweiten Substituenten bekanntlich nach folgender Gesetzmäßigkeit vor sich: Der Ort, an den der neue Substituent tritt, ist unabhängig von seiner eigenen Natur und nur von der Natur des vorhandenen Substituenten abhängig. Deshalb erkennt man den Substituenten des Benzols eine dirigierende Kraft zu. Findet nun in dem zweifach substituierten Kern ein weiterer Ersatz von Wasserstoffatomen statt, so betätigt in den bisher geprüften Fällen nur einer der beiden Substituenten seine dirigierende Kraft, wie wenn der andere gar nicht vorhanden wäre. Diese dirigierende Kraft ist

also bei den verschiedenen Substituenten quantitativ verschieden. Demnach kann man die Substituenten nach der Größe ihrer dirigierenden Kraft in eine Reihe bringen. Diese Reihe wird gegenwärtig folgendermaßen geschrieben:[1]

$$OH > NH_2 > \ldots \text{ usw.}$$

Die Anordnung der ersten zwei Glieder soll nun im folgenden kritisch betrachtet werden.

Will man auf Grund der Literatur die Frage beantworten, ob die Hydroxyl- oder ob die Aminogruppe stärker dirigierend wirkt, so fällt zunächst auf, wie dürftig das zur Verfügung stehende Material ist. Die Erfahrungen, die an den Aminophenolen gewonnen wurden, lassen sich zur Beantwortung der Frage überhaupt nicht verwerten. Ikuta[2] hat *m*-Aminophenol bromiert und hierbei Tribrom-2, 4, 6-amino-3-phenol erhalten. Nun werden aber bei einer jeden Reaktion, bei der gleichzeitig drei Wasserstoffatome im Kern des *m*-Aminophenols ersetzt werden, die eintretenden Substituenten von der Aminogruppe nach denselben Stellen des Kernes hindirigiert wie von der Hydroxylgruppe. Infolgedessen ist es natürlich unmöglich zu entscheiden, welcher Substituent bei der Reaktion Ikuta's stärker dirigiert habe. Bei der Chlorierung des *p*-Aminophenols, welche Schmitt und Andresen[3] mitteilten, entsteht gleichfalls ein Trisubstitutionsprodukt. Aber die Konstitution dieser Verbindung ist nicht sicher genug, als daß man aus ihr irgendwelche Schlüsse ziehen dürfte. Weitere Reaktionen, in deren Verlauf Halogensubstitutionsprodukte der Aminophenole entstünden, sind aber, soweit ich die Literatur übersehe, nicht bekannt. Hier klafft also im Tatsachenmaterial eine Lücke.

In der Tat war man bisher bei Beurteilung der in Rede stehenden Frage hauptsächlich auf Erfahrungen angewiesen, die bei Derivaten der Aminophenole gewonnen wurden. Holleman[4] bespricht in seinem Buch folgende hieher gehörige

---

[1] Vgl. Holleman, l. c., p. 466.

[2] Am., *15*, 44.

[3] Journal für prakt. Chemie, *23*, 437 (1880).

[4] L. c. p. 421.

Untersuchungen. Hodurek[1] hat ein zuerst in der chemischen Industrie erhaltenes Bromphenacetin, das bei der Bromierung von Phenacetin entsteht, untersucht und nachgewiesen, daß dieser Substanz die Struktur eines Brom-2-acetylamino-4-phenetols zukommt. Ferner haben Reverdin und Düring[2] *o*-Phenacetin bromiert und sind so zum Brom-4-acetylamino-2-phenol gelangt. In diesen Fällen ist also der Verlauf der Substitution durch die dirigierende Kraft der Äthoxylgruppe bestimmt.

Holleman hat ferner die bisher publizierten Nitrierungsversuche, die mit Derivaten der Aminophenole angestellt wurden, in einer Tabelle[3] zusammengefaßt. Aber diese Tabelle, die übrigens kein einheitliches Bild liefert, zeigt, daß keine einzige von den zur Nitrierung gelangten Verbindungen eine freie Aminogruppe enthielt; samt und sonders handelt es sich um Acetylderivate von verschiedenen Äthern der Aminophenole.

Wenn nun auf Grund solcher Arbeiten irgend eine Meinung darüber ausgesprochen wird, ob die Aminogruppe oder ob die Hydroxylgruppe stärker dirigierend wirke, so wird hierbei offenbar die Annahme gemacht, daß das Verhalten der Hydroxylgruppe dasselbe sei wie das Verhalten der Alkoxylgruppe und das Verhalten der freien Aminogruppe dasselbe wie das der acetylierten. Gegen einen solchen Analogieschluß ist ja wohl auch nichts einzuwenden, solange ihm nicht die Tatsachen widersprechen. Letzteres ist nun aber der Fall.

Möhlau und Öhmichen[4] stellten durch Bromierung von *o*-Phenetidin einen dibromierten Äther her, für den sie die Struktur eines Dibrom-3, 5-amino-2-phenetols nachwiesen. Ferner zeigte ich in einer früheren Arbeit,[5] daß bei der Bromierung des *p*-Phenetidins Dibrom-3, 5-amino-4-phenetol entsteht. In diesen Fällen zeigt also die Aminogruppe die größere dirigierende Kraft.

---

[1] Berl. Ber., *30*, 477 (1897).
[2] Berl. Ber., *32*, 159 (1899).
[3] L. c., p. 422.
[4] Journal für prakt. Chemie, *24*, 483 (1881).
[5] Monatshefte für Chemie, *36*, 125 (1915).

Wenn man die zuletzt erwähnten Befunde mit den vorher besprochenen Angaben von Hodurek sowie Reverdin und Düring vergleicht, so sieht man, daß eintretende Bromatome in den freien Basen andere Stellen des Kernes besetzen als in den acetylierten. Demnach ist es nicht angezeigt, vom Verhalten der acetylierten Aminogruppe auf das der freien Gruppe zu schließen. Der einzelne Substituent ist eben ein empfindliches Gebilde, das eine Änderung seiner Zusammensetzung mit einer Änderung seiner Eigenschaften erwidert.

Wenn es nun aber nicht angeht, die dirigierende Kraft der Aminogruppe aus Erfahrungen an der Acetylaminogruppe per analogiam zu erschließen, dann muß es natürlich auch fraglich erscheinen, ob man von der Äthoxylgruppe ohneweiters auf die Hydroxylgruppe schließen darf. Zu einer sicheren Klarstellung des Sachverhaltes ist es vielmehr notwendig, Reaktionsprodukte der Aminophenole selbst zu fassen und zu identifizieren. Wir haben gesehen, daß das Tatsachenmaterial in dieser Hinsicht lückenhaft ist. Diese Lücke will die vorstehende Arbeit ausfüllen helfen.

Es wurde zunächst die Bromierung des *p*-Aminophenols studiert. Es ist nicht ganz einfach, auf diesem Wege Substitution zu erzielen; wirkt doch Brom auf *p*-Aminophenol nach der älteren Literatur[1] hauptsächlich oxydierend, nicht aber substituierend. Gleichwohl gelang es, Kernsubstitution zu erzielen. Das unmittelbare Substitutionsprodukt analysenrein zu erhalten, glückte zwar nicht, wohl aber führte die Äthylierung der Hydroxylgruppe zu einem Körper, der mit aller Sicherheit agnosziert werden konnte. Es war das Dibrom-3, 5-amino-4-phenetol. Die beiden Bromatome hatten also im *p*-Aminophenol die *o*-Stellen neben der Aminogruppe besetzt; diese Gruppe hatte stärker dirigiert als die Hydroxylgruppe. Hierauf wurde *p*-Acetylaminophenol der Bromierung unterworfen. Hierbei entstand eine Verbindung, die im Schmelzpunkt mit dem Dibrom-2, 6-acetylamino-4-phenol übereinstimmte. Die weitere Untersuchung wies gleichfalls darauf hin, daß die angegebene Verbindung vorlag. Durch die Einführung der Acetylgruppe in die Aminogruppe ist also die

[1] Vgl. Beilstein, II, 716.

dirigierende Kraft der letzteren so geschwächt worden, daß nicht mehr sie, sondern die Hydroxylgruppe den Ort der Substitution bestimmt.

Außer diesen Versuchen wurde noch die Bromierung des *o*-Aminophenols studiert. Auf die Ergebnisse dieser Versuche möchte ich aber kein großes Gewicht legen; denn ob das Reaktionsprodukt tatsächlich Dibrom-3, 5-amino-2-phenol enthielt, wie ich vermute, vermochte ich nicht mit aller Sicherheit nachzuweisen. Bildeten doch in diesem Falle noch mehr als beim *p*-Aminophenol stark gefärbte, brom- und stickstoffhaltige Substanzen (vielleicht nach Art des Anilinschwarz und ähnlicher Körper gebaut) das Hauptprodukt der Reaktion.

Es seien nunmehr die in Betracht kommenden Substitutionsprodukte der Aminophenole und ihrer Derivate in folgender Tabelle zusammengefaßt.

| Reaktion | Produkt | Autor |
|---|---|---|
| Bromierung des *p*-Aminophenols . | Dibrom-3, 5-amino-4-phenol | Fuchs[1] |
| *o*-Anisidins ..... | Dibrom-3, 5-amino-2-anisol | Fuchs[2] |
| *o*-Phenetidins .... | Dibrom-3, 5-amino-2-phenetol | Möhlau und Öhmichen[3] |
| *p*-Phenetidins ... | Dibrom-3, 5-amino-4-phenetol | Fuchs[4] |
| *p*-Acetylamino-phenols ..... | Dibrom-2, 6-acetylamino-4-phenol | Fuchs[5] |
| Phenacetins ..... | Brom-2-acetylamino-4-phenetol | Hodurek[6] |
| *o*-Phenacetins ... | Brom-4-acetylamino-2-phenetol | Reverdin und Düring[7] |

[1] Diese Arbeit.
[2] Monatshefte für Chemie, *36*, 130 (1915).
[3] Journal für prakt. Chemie, *24*, 483 (1881).
[4] Monatshefte für Chemie, *36*, 125 (1915).
[5] Diese Arbeit.
[6] Berl. Ber., *30*, 477 (1897).
[7] Berl. Ber., *32*, 159 (1899).

Diese Tabelle zeigt, daß, wenigstens bei der Bromierung, die Aminogruppe stärker dirigiert als die Hydroxyl- und als die Alkoxylgruppe und daß diese beiden Gruppen wieder stärker dirigieren als die Acetylaminogruppe. Demnach hätte die Substituentenreihe zu lauten:

$$NH_2 > (OH,\ O\ Alk) > NH\ Ac > \text{usw.}$$

In welcher Weise der Klammerausdruck aufzulösen ist, d. h. ob der Hydroxylgruppe oder der Alkoxylgruppe die stärkere dirigierende Kraft zukommt, wäre durch besondere Versuche zu ermitteln.

## Experimenteller Teil.

### Bromierung des *p*-Aminophenols.

In mehreren Versuchen wurde *p*-Aminophenol (Kahlbaum) in Eisessig gelöst und unter guter Kühlung durch langsames Eintropfen einer Lösung von 2 Molen Brom in Eisessig bromiert. Das Ausfällen mit Wasser liefert ein nur schlecht filtrierbares Produkt. Unterwirft man nach erfolgtem Eintragen des Broms das Gemisch der Wasserdampfdestillation, so geht außer Essigsäure nichts über; Chinon ist im Reaktionsgemisch nicht nachweisbar. Das nunmehr gut filtrierbare Produkt muß nach seinen Gewichtsverhältnissen ein Substitutionsprodukt sein; es ließ sich aber nicht in krystallisierter Form erhalten. Es ist von schwarzbrauner Farbe und in Lauge sowie in heißen, konzentrierten Säuren nicht völlig löslich. Die Oxydation mit Bichromat und Essigsäure liefert ein Chinon, das im Bromgehalt und in den Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt mit dem Dibrom-3, 5-chinon[1] übereinstimmt; statt bei 129° bis 131° schmolz diese Substanz selbst nach der Reinigung durch Sublimation im Vakuum bei 118°.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entweicht Ammoniak. Diazotierung war weder mit Salzsäure und Kaliumnitrit noch mit Kaliummetabisulfit und

[1] Vgl. Beilstein, III. Band, p. 336.

Salpetersäure nach Witt[1] deutlich zu erzielen. Eine Stickstoffbestimmung lieferte einen Wert, der um 1% niedriger war als der für Dibromaminophenol berechnete.

Angesichts dieser wenig befriedigenden Erfahrungen wurde der folgende Weg eingeschlagen, um klarere Resultate zu erzielen.

1 *g* *p*-Aminophenol wurde in einer Mischung von 5 Teilen Chloroform und 1 Teil Äther aufgelöst und mit Eis gut gekühlt. In die Lösung wurde unter stetem Rühren eine Lösung von 3 *g* Brom in 15 $cm^3$ Chloroform mittels einer Bürette eintropfen gelassen. Nachdem alles eingetropft war, wurde das Becherglas mit dem Reaktionsgemisch in einen Vakuumexsikkator gebracht, der mit Chlorcalcium und einem Stänglein Kali beschickt war. Durch Anschalten an die Wasserstrahlpumpe wurde das Chloroform allmählich entfernt. Nach einigen Tagen war das Reaktionsprodukt vom Lösungsmittel völlig befreit. Das schwach grünliche, nur oberflächlich dunkel gefärbte Produkt — nahezu 2·5 *g* — wurde sofort weiterverarbeitet. Die Substanz wurde nämlich in einer gut schließenden Stöpselflasche mit 3 bis 4 Molen wässeriger Kalilauge und etwa 2 *g* Diäthylsulfat unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Mischung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging ein Öl über, das im Destillat nach Zusatz weniger Tropfen Salzsäure beim Umschütteln erstarrte. Im Kolben hinterblieb ein harziger Rückstand. Die vierstündige Destillation hatte 0·8 *g* Substanz geliefert.

Diese Substanz war in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich und krystallisierte aus Alkohol in Nadeln, die bei 80° schmolzen. Der Vergleich mit dem von mir gelegentlich einer früheren Arbeit[2] gewonnenen Dibrom-3, 5-amino-4-phenetol ergab die Identität beider Körper. Beide Stoffe wiesen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und die gleiche Krystallform auf. Die aus Phenetidin erhaltene Base schmolz wohl um etwa 1° niedriger, aber ein

---

[1] Berl. Ber., *42*, 2953 (1909).

[2] Monatshefte für Chemie, *36*, 125 (1915).

Mischschmelzpunkt ließ keine merkliche Depression erkennen. Endlich lieferten beide Verbindungen ein und dasselbe Acetylderivat.

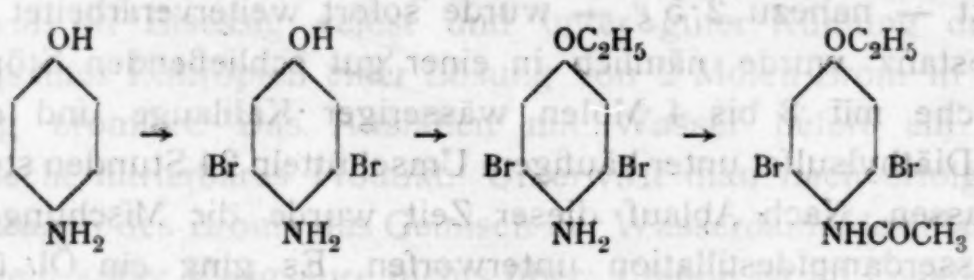
Jedes Produkt wurde für sich mit wenig Essigsäureanhydrid übergossen, 24 Stunden stehen gelassen und sodann mit Wasser zersetzt. Die beiden Acetylderivate erwiesen sich als identisch. Die acetylierte Base ist in Äther, Alkohol und heißem Wasser löslich und krystallisiert aus Wasser in spießigen Nadeln vom Schmelzpunkt 144°.

0·1066 *g* Substanz gaben 0·1380 *g* $CO_2$ und 0·0330 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2NBr_2$ |
|---|---|---|
| C..... | 35·56 | 35·61 |
| H..... | 3·44 | 3·26 |

Die durchgeführten Reaktionen ergeben folgendes Schema:




**Bromierung des *p*-Acetylaminophenols.**

*p*-Acetylaminophenol ist zuerst von Morse[1] durch Reduktion von *p*-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig dargestellt worden. In Ermanglung dieser beiden Stoffe war ich zur Anwendung des folgenden Verfahrens gezwungen.

5 *g* *p*-Aminophenol wurden mit 5 *g* Essigsäureanhydrid überschüttet, wobei starke Erwärmung eintrat. Nachdem sich die Masse wieder abgekühlt hatte, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde so viel Natriumcarbonatlösung zugegeben, daß die Mischung noch deutlich nach Essigsäure roch, und abgesaugt. Aus Wasser mehrmals umkrystallisiert und mit Tierkohle entfärbt, bildete

[1] Berl. Ber., *11*, 232 (1878).

das Produkt prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 168° bis 169°.[1] Die Ausbeute betrug 3 *g* reines Acetylderivat, während das Rohprodukt etwa 6 *g* gewogen hatte. Es scheint, daß beim Umkrystallisieren im offenen Gefäß Verluste eintraten.

0·1432 *g* Substanz gaben 0·3322 *g* $CO_2$ und 0·0781 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_9O_2N$ |
|---|---|---|
| C ..... | 63·28 | 63·51 |
| H ..... | 6·06 | 5·96 |

Acetylaminophenol wurde in ähnlicher Weise bromiert wie *p*-Aminophenol.

2 *g* Acetylaminophenol wurden in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 4·3 *g* Brom in Chloroform bei Zimmertemperatur bromiert. Alsbald begann sich eine gelbliche, halbweiche Krystallmasse auszuscheiden. Nachdem alle Bromlösung eingetragen war, wurde das Chloroform verdunsten gelassen. In dem Maße, in dem dies geschah, wurde die ausgeschiedene Masse härter und heller. Schließlich hinterblieben 5 *g* einer rein weißen Substanz, die schwach nach Bromwasserstoff roch. Die Verbindung wurde im evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium und Kali getrocknet und hierauf aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert. Sie wurde so in schmalen Blättchen erhalten, welche in Wasser unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich waren und bei 174° schmolzen. Dies ist der Schmelzpunkt, den Hölz[2] für den durch Acetylierung von Dibrom-2, 6-amino-4-phenol erhaltenen Dibrom-2, 6-acetylamino-4-phenol angibt.

Durch anhaltendes Kochen mit starker Kalilauge und darauffolgendes Ansäuern der erkalteten Lösung wurde ein Körper erhalten, der aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, eine krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 190° bildete. Höchstwahrscheinlich lag also der bei

---

[1] Vgl. Beilstein, II. Band, p. 719; II. Erg. Bd., p. 401.

[2] Journal für prakt. Chemie, *32*, 68 (1885).

dieser Temperatur schmelzende Dibrom-2, 6-amino-4-phenol[1] vor.

Ein Isomeres des aus Dibromphenetidin erhaltenen, im Vorangegangenen beschriebenen Acetylderivats wurde auf folgende Weise erhalten.

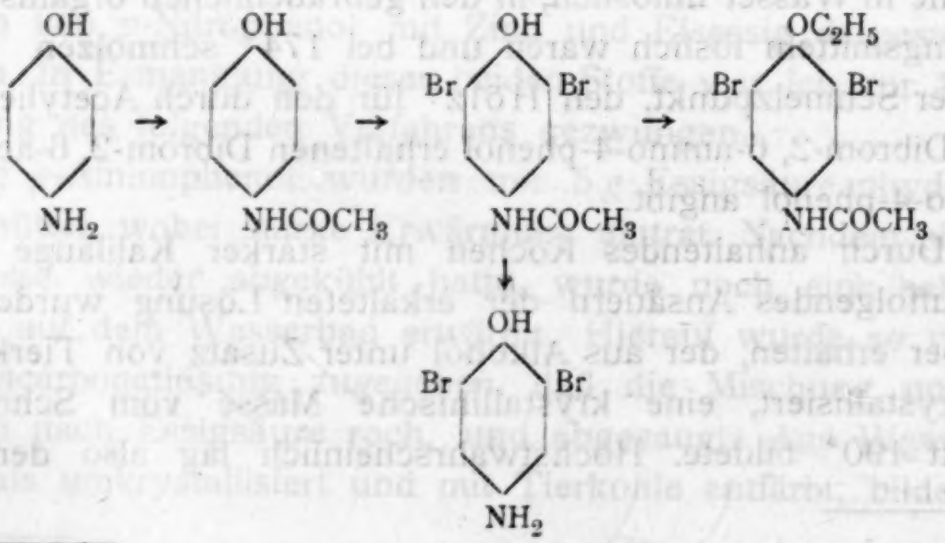
1 *g* des Bromierungsproduktes wurde in 30 $cm^3$ fünftelnormaler Kalilauge gelöst und die Lösung mit einem halben Gramm Diäthylsulfat versetzt. Die anfänglich violett gefärbte Lösung schied beim Schütteln ein farbloses Öl aus, das bei fortgesetztem Schütteln zu einer schneeweißen Masse erstarrte. Die Mischung wurde nunmehr unter häufigem Schütteln so lange stehen gelassen, bis alle Öltröpfchen verschwunden waren und die weiße Masse sich gut abgesetzt hatte. Dies war nach einigen Stunden der Fall. Hierauf wurde der Körper abgesaugt; er ist in organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich und krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 198°.

0·1928 *g* Substanz gaben 0·2543 *g* $CO_2$ und 0·0556 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2NBr_2$ |
|---|---|---|
| C ..... | 35·98 | 35·61 |
| H ..... | 3·21 | 3·26 |

Demnach wurden folgende Reaktionen durchgeführt:




[1] Vgl. Beilstein, II. Bd., p. 729; II. Erg. Bd., p. 419.

## *o*-Aminophenol und Brom.

In einer früheren Arbeit[1] hatte ich die Erfahrungen mitgeteilt, die ich bei der Einwirkung von Brom auf *o*-Aminophenol in eisessigsaurer Lösung gewonnen hatte. Als die Reaktion auf ähnliche Weise wie beim *p*-Aminophenol durchgeführt wurde, waren die Resultate nicht viel erfreulicher.

1 *g* *o*-Aminophenol wurde in einer Mischung von Chloroform und Äther aufgelöst und mit der für die Dibromierung nötigen Menge Bromlösung in genau der gleichen Weise wie *p*-Aminophenol bromiert und weiterbehandelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben etwa 2 *g* hellbraune Substanz. Mehrfaches Auskochen der Substanz mit Ligroin, Behandeln der vereinigten Ligroinlösungen mit Tierkohle und Verdunsten des Ligroins lieferten eine geringe Menge rötlichgelber Substanz, die bei 138 bis 140° unscharf schmolz.

Nun haben Bamberger und Kraus[2] durch Behandeln von Tribrom-2, 4, 6-benzoldiazoniumnitrat mit Natronlauge und Reduktion des entstandenen Chinondiazids den Dibrom-3, 5-amino-2-phenol erhalten. Dieser Körper krystallisiert aus Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 145° und gibt mit Eisenchlorid sowie mit Chlorkalk gewisse Farbenreaktionen, bei denen nach anfänglicher Violettfärbung braunrote Färbung und noch später flockige Ausscheidung auftritt.

Als mit der oben erwähnten rötlichgelben Substanz diese Farbenreaktionen versucht wurden, ergab sich, daß die von den zitierten Autoren angegebene Violettfärbung nicht beobachtet werden konnte, wohl aber die darauf folgenden Erscheinungen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *36*, 131 (1915).

[2] Berl. Ber., *39*, 4249 (1906).

# Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe

(Dritte Mitteilung)

Von

Hans Meyer und Alice Hofmann

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1917)

Die gegenwärtig vorhandene Schwierigkeit der Beschaffung verschiedener Ausgangsmaterialien hat uns gezwungen, unseren ursprünglichen Plan, die wichtigsten unzersetzt vergasbaren aromatischen Verbindungen systematisch der Überhitzungsreaktion zu unterwerfen, vorläufig zurückzustellen: wir haben uns vielmehr begnügen müssen, einzelne wichtige Vertreter gewisser Reihen, wie sie uns zufällig zur Verfügung standen, zu untersuchen. Die Lücken, die dadurch in den Beobachtungsreihen bedingt sind, hoffen wir in günstigeren Zeiten ausfüllen zu können.

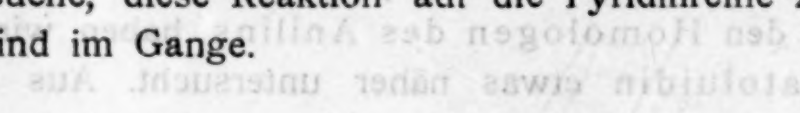
## Stickstoffhaltige Verbindungen.

Vorversuche haben uns gezeigt, daß man beim Überhitzen stickstoffhaltiger Substanzen, auch wenn sie sauerstoffrei sind, sehr vorsichtig sein muß: so haben wir z. B. beim Überhitzen von Azobenzol sehr energische Verpuffungen beobachtet. Wir kommen darauf in einer späteren Mitteilung zurück.

Von den Homologen des Anilins haben wir Ortho- und Paratoluidin etwas näher untersucht. Aus ersterem haben wir außer ganz kleinen Mengen Anthracen nur un-

krystallisierbare Harze erhalten. Die Substanz ist im übrigen erstaunlich resistent, so daß man zur Annahme gedrängt wird, daß die Aminogruppe auf die orthoständige Methylgruppe eine stabilisierende Wirkung ausübt.

Paratoluidin wird dagegen sehr rasch angegriffen. Neben etwas Harz und unter geringfügiger Ammoniakabspaltung liefert die Reaktion als Hauptprodukt *p*-Diaminodibenzyl:




Benzonitril erwies sich außerordentlich beständig, so daß es auch bei andauernder Erhitzung entweder unverändert zurückerhalten, oder bei übermäßiger Steigerung der Temperatur vollständig zerstört wird.

Interessant waren dagegen die Versuche mit Phtalimid und dessen Substitutionsprodukten.

Bei passender Wahl der Temperatur wird Phtalimid so gut wie quantitativ in Benzonitril verwandelt, das dadurch leicht und in beliebigen Mengen erhalten werden kann.

Das Phtalimid hat allerdings die unerwünschte Eigenschaft, neben leichter Sublimierbarkeit hohen Schmelzpunkt zu besitzen, was eine Abänderung der sonst üblichen Versuchsanordnung bedingt. Als Zwischenprodukt der Reaktion glauben wir Isophtalimid aufgefunden zu haben.

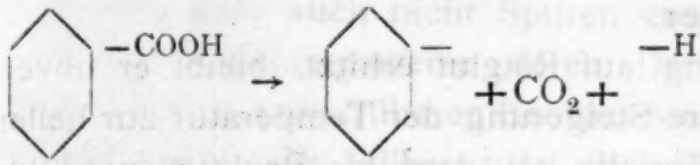
Durch Eintritt von Chlor in das Molekül wird die Beständigkeit der Substanz sehr erhöht, so daß, während das nichtsubstituierte Phtalimid schon bei 350° Nitril zu bilden beginnt und bei 480° quantitative Umwandlung erfolgt, das 4-Chlorphtalimid erst bei 500° faßbare Mengen Nitril liefert und beim Tetrachlorphtalimid die Nitrilbildung nur durch das Auftreten des charakteristischen Geruches erkennbar wurde, als die Erhitzung bis zur Verkohlungstemperatur der Substanz (gegen 600°) getrieben wurde.

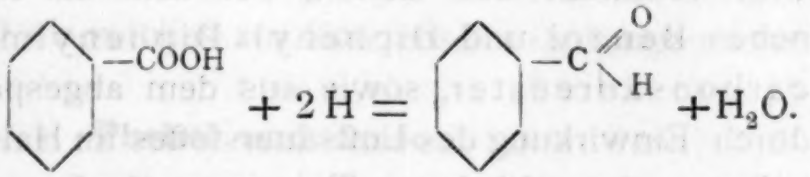
Versuche, diese Reaktion auf die Pyridinreihe zu übertragen, sind im Gange.

**Stickstofffreie Substanzen**

haben wir noch die nachfolgenden untersucht.

Benzoesäure. Neben Benzol wurde bemerkenswerterweise in reichlicher Menge Benzaldehyd erhalten, der seine Bildung offenbar der Wirkung des beim Zerfall eines Teiles der Benzoesäure freiwerdenden Wasserstoffes verdankt:




Daß daneben etwas Diphenyl entsteht, ist selbstverständlich. Die Bildung dieser Substanz beim Glühen der Benzoesäure ist übrigens schon lange bekannt.

Als weitere Nebenprodukte wurden Diphenylcarbonsäuren beobachtet, von denen die Diphenylparacarbonsäure leicht identifiziert werden konnte, während die daneben in kleiner Menge gebildete amorphe *pp*-Dicarbonsäure nur durch die Schwerlöslichkeit ihrer Salze und die Überführung in Diphenyl charakterisiert wurde. Wir wollen versuchen, uns größere Mengen des Produktes zu verschaffen, um den krystallisierbaren Methylester in reiner Form darzustellen, was uns bisher infolge von Materialmangel nicht möglich gewesen ist. Es scheinen übrigens auch noch andere isomere Diphenyldicarbonsäuren in kleiner Menge gebildet zu werden.

Die Bildung des Benzaldehyds beim Überhitzen der Säure ist interessant, weil ja die Reduktion freier aromatischer Säuren im allgemeinen nicht durchführbar ist. Es mag daran erinnert werden, daß auch bei der Zinkstaubdestillation der Benzoesäure Aldehyd entsteht. Diese Beobachtung legt es nahe, allgemein das Verhalten der aromatischen Verbindungen bei der Zinkstaubdestillation (und bei der Kalischmelze) mit ihrem Verhalten bei der einfachen Überhitzung zu vergleichen.

Wir behalten uns diese Untersuchung ausdrücklich vor.

Benzoesäureester. Daß der Benzoesäureäthylester (im geschlossenen Rohr) bei 360° in freie Säure und Äthylen zerfällt, haben schon Engler und Löw[1] angegeben. Unsere Versuche zeigten dementsprechend, daß der Ester beim Erhitzen auf dunkle Rotglut in wenigen Minuten in diesem Sinne zerlegt wird.

Vollkommen anders und überraschend verhält sich der Methylester.

Viele Stunden lang auf Rotglut erhitzt, bleibt er unverändert und erst weitere Steigerung der Temperatur zur hellen Glut veranlaßt den Zerfall, bei dem als Reaktionsprodukte neben Benzol und Diphenyl Diphenylmeta- und Paracarbonsäureester, sowie aus dem abgespaltenen Methylen durch Einwirkung des Luftsauerstoffes im Halse des Reaktionskolbens abgeschiedenes Trioxymethylen erhalten werden.

Diese große Beständigkeit des Methylesters steht im Gegensatz zu seiner, dem Äthylester gegenüber kleineren Widerstandskraft gegen chemische Eingriffe; es sind ja ganz allgemein die Methylester viel leichter verseifbar, in Amide überführbar usw. als die Äthylderivate.[2]

Andrerseits stimmt dieses Verhalten mit dem Beständigkeitsverhältnis der Methyl- und Äthylbenzole überein: während das 2-Kohlenstoffatom des Äthylbenzols beim Überhitzen abgespalten wird, bleibt das Methylkohlenstoffatom des Toluols und seiner Homologen erhalten.

Dieses Verhalten des Benzoesäuremethylesters ließ die Hoffnung berechtigt erscheinen, daß homologe Ester, z. B. Toluylsäureester, durch Überhitzen in Dibenzyldicarbonsäureester verwandelt würden, d. h. daß die Beständigkeit der Carbomethoxylgruppe sich als größer erweisen werde als die der Methylgruppe.

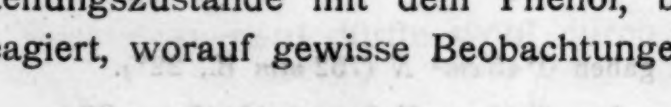
Mit dem Paratoluylsäuremethylester angestellte Versuche erwiesen diese Annahme als zutreffend: in vollkommen glatter Reaktion wird Dibenzyldiparadicarbonsäureester gebildet.

---

[1] B. *26*, 1441 (1893).

[2] H. Meyer, Analyse und konstitut. Ermittl., 3. Aufl., p. 581, 582 (1916).

Wird die Erhitzung etwas zu stark, so bildet sich daneben in zunehmendem Maße das entsprechende Stilben:



Bei allzustarkem Erhitzen treten Trioxymethylen und die für das Stilben charakteristischen harzigen Polymerisationsprodukte, aber auch nicht Spuren von Anthracen oder Phenanthren, beziehungsweise deren Derivaten auf: ganz entsprechend unseren früheren Beobachtungen, daß der Ringschluß niemals über die Stilbenstufe erfolgt, sondern nur dort, wo das Äthanderivat als solches zur Kondensation gelangen kann.[1]

### Phenol und Anisol.

Das Phenol erwies sich als außerordentlich resistent, nur durch sehr langes Glühen konnte eine kleine Menge in hochsiedende alkalilösliche Produkte verwandelt werden, aus denen erst nach vielen Monaten Krystalle zur Abscheidung gelangten. Mühseliges Umlösen und Wasserdampfdestillation ermöglichten die Abscheidung von etwas *p*-Oxydiphenyl. Der Vorlauf enthielt etwas Benzol.

Anisol. Die Überhitzung führt zur Abspaltung der Methylengruppe und Bildung von Phenol. Außerdem entstehen höher siedende Produkte, aber kein Trioxymethylen.

Es soll noch untersucht werden, ob die Methylengruppe im Entstehungszustande mit dem Phenol, beziehungsweise Anisol reagiert, worauf gewisse Beobachtungen hinweisen.

## Experimenteller Teil.[2]

### Paratoluidin.

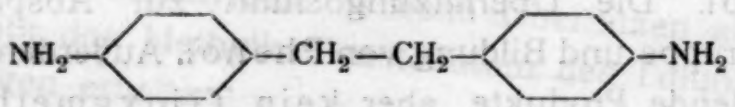
Die Substanz wird beim Glühen sehr rasch angegriffen. Nach dem Abdestillieren eines kleinen Vorlaufes unveränderter Base wurde bis 380° destilliert.

---

[1] H. Meyer und A. Hofmann, M. *37*, 696 (1916); *38*, 157 (1917).

[2] Es ist nur das Wichtigste der erhaltenen Resultate hier besprochen.

Der zwischen 260 bis 300° übergehende Anteil setzte beim Stehen Krystalle ab. Nach dem Lösen dieses Anteiles in ungefähr der gleichen Menge siedenden Alkohols und längerem Abkühlen in der Winterkälte erstarrte die Masse fast vollständig. Nach dem Abpressen auf Ton wurden schwach gelbliche Krystalle erhalten, die bei 132 bis 134° schmolzen. Der zwischen 300 bis 380° übergehende Anteil, der die Hauptmenge bildete, erstarrte schon im Kühlrohr. Er wurde zwischen Filterpapier abgepreßt und zunächst einmal aus Alkohol, worin er leicht löslich war, umkrystallisiert. Die so erhaltenen, wenig gefärbten Krystalle glichen den aus dem Vorlauf erhaltenen, zeigten gleichen Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt und wurden mit der Hauptmenge gemeinsam durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei die Färbung fast vollständig verschwand und der Schmelzpunkt auf 134 bis 135° stieg, und dann aus viel siedendem Wasser unter Zusatz einer Spur Tierkohle gereinigt. Die Substanz bildet nunmehr farblose, silberglänzende Blättchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind und konstant bei 135 bis 136° schmelzen. Nach allen Eigenschaften und zufolge der Analyse ist die Substanz mit dem von Stelling und Fittig[1] beschriebenen *p*-Diaminodibenzyl:



identisch. Stelling und Fittig fanden den Schmelzpunkt 132°.

3·895 *mg* Substanz gaben 0·45 $cm^3$ *N* (752 *mm* B., 22°).

4·551 *mg* Substanz gaben 3·10 *mg* $H_2O$ und 13·19 *mg* $CO_2$.

$C_{14}H_{16}N_2$: Berechnet C: 79·2, H: 7·6, N: 13·2%.

Gefunden C: 79·0, H: 7·6, N: 13·2%.

Es sei bemerkt, daß eine nennenswerte Menge Harz im Destillierkolben zurückblieb und daß eine, wenn auch nicht beträchtliche, Entwicklung von Ammoniak während der Reaktion zu beobachten war. Das reine Diaminodibenzyl ist geruchlos.

[1] Ann. *137*, 263 (1866).

## Phtalimid.

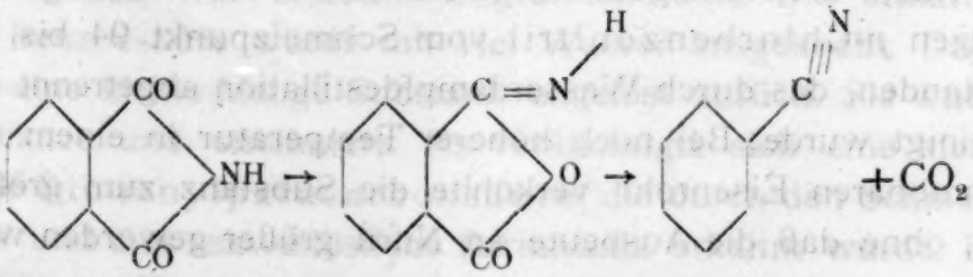
Beim Überhitzen dieser Substanz wurde neben wenig Kohle ausschließlich Benzonitril erhalten. Dieses Resultat stimmt mit einer unveröffentlichten Beobachtung überein, die Hans Meyer und Karl Steiner schon vor mehreren Jahren gemacht haben, wonach nämlich Phtalimid im Einschlußrohr bei 400° nicht wesentlich überschreitenden Temperaturen unter Kohlendioxydabspaltung in Benzonitril übergeht.

Wir haben diesen Versuch jetzt wieder aufgenommen, da der Überhitzung des Phtalimids nach der von uns sonst gewählten Versuchsanordnung die Eigenschaft der Substanz im Wege steht, sich oberhalb der glühenden Spirale in fester Form abzuscheiden. Infolge des hohen Schmelzpunktes der Substanz kann man sie nur sehr unvollkommen wieder in den unteren Teil des Reaktionskolben zurückbringen, so daß der Kolbeninhalt sich immer mehr verringert und der Versuch vorzeitig abgebrochen werden muß.

Im Einschlußrohr beginnt die Bildung des Benzonitrils bei 350 bis 380°, bleibt aber bis 450° gering. Bei 480° ist dagegen innerhalb 3 bis 4 Stunden so gut wie quantitative Zersetzung erfolgt, wobei nur ganz kleine Mengen Kohle nebenher gebildet werden.

Das entstandene Benzonitril wurde durch Wasserdampfdestillation sofort ganz rein erhalten. Wir haben uns auf diese Weise große Mengen der bisher nicht eben leicht zugänglichen Substanz dargestellt.

Der Reaktionsverlauf dürfte wohl durch das Schema




darzustellen sein. Wir glauben auch, das als Zwischenprodukt angenommene Isophtalimid in Händen gehabt zu haben. Als wir nämlich bei unseren Versuchen im offenen Kolben den nach dem Abtreiben des Benzonitrils mit Wasserdampf

zurückbleibenden festen Kolbeninhalt wiederholt mit Wasser auskochten, erhielten wir beim Erkalten schöne, lange, intensiv zitronengelbe, breite Nadeln, die ihre Farbe auch nicht nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser oder Benzol änderten. Der Schmelzpunkt lag bei 225°. Sublimieren führte in farbloses symmetrisches Phtalimid über. Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure und lang andauerndes Kochen mit angesäuertem Wasser macht ebenfalls die Farbe wesentlich heller. Ebenso wirkt energisches Behandeln mit Tierkohle.

Auch in der Praxis ist das gelegentliche Vorkommen dieser gelben unbeständigen Modifikation des Phtalimids nicht unbekannt, was der Eine von uns schon gelegentlich der letzten Naturforscherversammlung in Wien mitteilen konnte.

Man kann sich rasch kleine Mengen der Substanz darstellen, wenn man Phtalimid in einen kupfernen Erlenmeyerkolben fallen läßt, dessen Boden man zum Glühen erhitzt hat. Es tritt dabei auch deutlich der Benzonitrilgeruch auf. Diese Anordnung ist für einen Vorlesungsversuch geeignet.

Wir wollen Bildungsweisen und nähere Eigenschaften des Isophtalimids gelegentlich noch näher untersuchen.

### 4-Chlorphtalimid.

Auch hier ist man zum Arbeiten in der Bombe gezwungen. Die Substanz ist durch den Eintritt des Chlors viel stabiler geworden. Bei 480° konnte nach vierstündiger Dauer des Versuches noch kein Nitril in Substanz abgeschieden werden.

Nach dreistündigem Erhitzen auf 500° waren geringe Mengen *p*-Chlorbenzonitril vom Schmelzpunkt 94 bis 96° entstanden, das durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und gereinigt wurde. Bei noch höherer Temperatur in einem verschraubbaren Eisenrohr verkohlte die Substanz zum größten Teil, ohne daß die Ausbeute an Nitril größer geworden wäre.

### Tetrachlorphtalsäureimid.

Der weitere Eintritt des Chlors verhindert die Reaktion fast vollständig. Erst bei sieben- bis achtstündigem Erhitzen im Eisenrohr auf 550 bis 600° konnte Nitrilgeruch beobachtet

werden. Gleichzeitig hatte aber auch Salzsäureabspaltung und starke Verkohlung stattgefunden.

## Benzoesäure.

Nach einer alten Literaturangabe[1] wird beim Durchleiten von Benzoesäure durch eine glühende Röhre das durch Kohlendioxydabspaltung entstandene Benzol größtenteils in Diphenyl umgewandelt. An der angezogenen Stelle ist auf eine Dissertation[2] verwiesen, in die wir nicht Einsicht nehmen konnten. In der in den Annalen[3] veröffentlichten Arbeit ist nur die Entstehung von Diphenyl bei dieser Reaktion in einer Fußnote erwähnt und im Text gesagt, daß sich zur Darstellung des Diphenyls nur die Reaktion von Fittig und die von Berthelot eignen.

Im Kolbenhals trat ziemlich bald Benzol auf, das in üblicher Weise identifiziert wurde. Um dasselbe und andere eventuell mitentstandene neutrale Substanzen von der unveränderten Säure zu trennen, wurde nach halbtägigem Glühen der erkaltete Kolbeninhalt in Äther aufgenommen und wiederholt mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt.

Die wässrig-alkalische Schicht wurde durch Luftdurchblasen vom Äther befreit und von kleinen Mengen kohliger Substanz durch Filtrieren getrennt.

Durch Ansäuern wurde die unveränderte Benzoesäure in Freiheit gesetzt. Sie roch eigentümlich phenolartig. Dieser Geruch war in den Mutterlaugen noch stärker vorhanden, doch konnte kein phenolartiger Körper isoliert werden. Die Eisenreaktion war undeutlich, grünlichbraun. Die erhaltene rohe Benzoesäure wurde mit viel Wasser ausgekocht. Dabei blieb eine kleine Menge Substanz ungelöst zurück. Sie wurde getrocknet und sublimiert. Es verflüchtigte sich eine kleine Menge Diphenylparacarbonsäure, die durch den Schmelzpunkt und das schwerlösliche Bariumsalz erkannt wurde. Bei weit höherer Temperatur sublimierte eine Substanz in wolligen, feinen Nadeln, die nicht geschmolzen werden konnte. Sie

[1] Siehe Beilstein, II, 1137.

[2] Schultz, Diss., Königsberg 1874.

[3] Ann. *174*, 202 (1874).

liefert beim Glühen mit Kalk Diphenyl und schien nur unlösliche Salze bilden zu können. Zu einer näheren Untersuchung reichte das Material nicht.

Die ätherische Lösung, aus der die sauren Bestandteile entfernt worden waren, hinterließ nach dem Abdestillieren von Äther und Benzol reichliche Mengen einer Flüssigkeit von intensivem Geruch nach Bittermandelöl. Die Flüssigkeit wurde in der strengen Winterkälte nicht fest, schied vielmehr nur geringe Mengen Benzoesäure ab. Sie konnte weder durch Impfen mit Diphenyl noch mit Benzophenon zum Erstarren gebracht werden. Mit der gleichen Menge Phenylhydrazin versetzt, erwärmte sie sich merklich und wurde nach dem Verreiben mit Alkohol fest. Die Krystallmasse wurde aus mäßig verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz bereits nach dem erstmaligen Reinigen konstant bei 157 bis 158°. Es lag reines Benzaldehydphenylhydrazon vor.

Aus der Mutterlauge konnten durch Wasserdampfdestillation usf. kleine Mengen Diphenyl gewonnen werden.

Bei einem zweiten, in größerem Maßstab ausgeführten Versuch wurde auch der Benzaldehyd als solcher durch Fraktionieren mit dem richtigen Siedepunkt erhalten und in verschiedener Weise identifiziert.

Es ist interessant, daß, wie diese Versuche zeigen, der bei hoher Temperatur einwirkende naszierende Wasserstoff imstande ist, die sonst so schwer reduzierbare Säure in den Aldehyd zu verwandeln.

### Benzoesäuremethylester.

Während der Benzoesäureäthylester nach Engler und Löw[1] bei 360° in Benzoesäure und Äthylen zerfällt — was unsere Versuche bestätigen — fanden wir den Methylester nach 24stündigem Erhitzen auf dunkle Rotglut noch vollständig unverändert. Beim andauernden Erhitzen auf helle Rotglut tritt Reaktion ein, und während man an der Kolbenöffnung Formaldehyd riechen kann, beschlägt sich der Kolbenhals mit einer amorphen, weißen Abscheidung. Diese Substanz schmilzt

[1] B. *26*, 1441 (1893).

unscharf und unter Zersetzung. Sie ist in siedendem Wasser löslich, die erkaltete Flüssigkeit reduziert ammoniakalische Silberlösung und Permanganat. Sie wurde als Trioxymethylen erkannt.

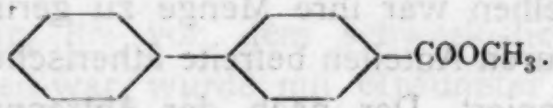
Offenbar ist also eine Reaktion nach dem Schema

$$-COOCH_3 \rightarrow -COOH + -CH_2;\ \rangle CH_2 + O = \begin{matrix} H \\ \rangle C = O \\ H \end{matrix}$$

eingetreten; der Luftsauerstoff im oberen Teile des Kolbens führt das Methylen in Formaldehyd und Trioxymethylen über.

Der flüssige Kolbeninhalt wurde fraktioniert. Es wurde ein Vorlauf bis 120° abgetrennt. Dann folgte ein wenig unveränderter Ester, hierauf eine Fraktion 200 bis 240°, dann ein Anteil bis 360°. Im Kolben blieb nur sehr wenig Harz zurück.

Die Fraktion 240 bis 360° schied beim Stehen eine reichliche Menge Krystalle ab, die durch Pressen auf Ton getrocknet wurden. Die Substanz wurde in Äther aufgenommen, mit Lauge ausgeschüttelt und der Ätherrückstand sublimiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren verlor die Substanz den ihr hartnäckig anhaftenden Geruch nach Benzoesäureester. Sie schmolz nunmehr konstant bei 117 bis 118° und erwies sich als Diphenylparacarbonsäureester



$-COOCH_3$.

8·313 *mg* Substanz gaben 9·573 *mg* AgJ.

$CH_3O$: Berechnet 15·1%
Gefunden 15·2%.

Dies wurde noch im besonderen durch Darstellen der zugehörigen Säure erwiesen.

Der Ester wurde in Alkohol gelöst und nach Zusatz überschüssiger konzentrierter Kalilauge mehrere Stunden lang gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein schöner, krystalliner Niederschlag ausfiel. Die Substanz ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und war im kalten Wasser nicht

leicht löslich. Sie erwies sich als das Kaliumsalz der Diphenylparacarbonsäure, die aus der heißen wässrigen Lösung des Salzes durch Ansäuern sofort rein gewonnen wurde und nach dem Sublimieren, wodurch sie in Form schöner Nadeln erhalten wurde, durch den Schmelzpunkt (219°), das charakteristische, schwer lösliche Bariumsalz und die Analyse identifiziert wurde.

5·654 *mg* Substanz gaben 2·57 *mg* $H_2O$ und 16·461 *mg* $CO_2$.

$C_{13}H_{10}O_2$: Berechnet C: 78·8, H: 5·1%
Gefunden C: 79·4, H: 5·1%.

Durch Kochen mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure wurde zudem der bei 117 bis 118° schmelzende Ester wiedergewonnen.

Die öligen Anteile des Reaktionsproduktes wurden nach Entfernung des Diphenylcarbonsäureesters vereint in Äther gelöst und wiederholt mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurden kleine Mengen Benzoesäure abgetrennt, die aber einen etwas zu niedrigen Schmelzpunkt (119°) zeigte und bei der Sublimation, wobei ein schwerer flüchtiger Anteil zurückblieb, in ungewöhnlichen Krystallformen (von der Art jener der sublimierten Paratoluylsäure) erhalten wurde. Offenbar waren der Benzoesäure noch kleine Mengen von Diphenylcarbonsäuren beigemengt. Zur Isolierung derselben war ihre Menge zu gering.

Die von sauren Anteilen befreite ätherische Lösung wurde nunmehr fraktioniert. Der nach der Abtrennung des Äthers erhaltene Vorlauf (bis 120°) wurde in Petrolpentan gelöst und im Kohlendioxyd-Äthergemisch abgekühlt. Es trat reichliche Krystallisation ein. Die auf dem Eistrichter gesammelte Krystallmasse wurde durch den Siedepunkt und die Überführbarkeit in Nitrobenzol als Benzol erkannt.

Nunmehr wurde versucht, die höheren Fraktionen des Öls durch eintägiges Kochen mit wässrig-alkoholischer Salzsäure zu verseifen. Dabei blieb indes die Masse anscheinend unverändert. Mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Lauge führte dagegen zum Ziel. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther erschöpft. Der Äther hinterließ eine

gelbliche Masse, die unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz wurde als Diphenyl erkannt.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Der gelbliche, krystalline Ätherrückstand konnte leicht durch Lösen in Alkohol unter Benutzung von Tierkohle entfärbt werden. Die Substanz machte den Eindruck eines einheitlichen Körpers, sie sublimierte bei hoher Temperatur, konnte aber weder durch wiederholtes Sublimieren noch Umkrystallisieren zum scharfen Schmelzen gebracht werden. Der Schmelzpunkt lag gegen 140°. Die Masse war in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich. Sie wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, wozu andauerndes Schütteln und Anwendung von überschüssigem Ammoniak in der Wärme notwendig war. Es wurde von Spuren von Ungelöstem filtriert, der Überschuß des Ammoniaks durch Erwärmen größtenteils entfernt und Bariumnitratlösung zugefügt. Es fiel ein reichlicher Niederschlag, der abfiltriert, gewaschen und durch Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Der gewaschene Niederschlag, ein Gemisch der in Freiheit gesetzten Substanz und des Bariumsulfats, wurde getrocknet und die organische Substanz heraussublimiert. Sie wurde als Diphenylparacarbonsäure erkannt.

Die Lösung, die von dem schwerlöslichen Bariumsalz abfiltriert worden war, wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand sublimierte in großen, prächtigen Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol konstant bei 160 bis 161° schmolzen.

4·071 *mg* Substanz gaben 1·87 *mg* $H_2O$ und 11·81 *mg* $CO_2$.

$C_{13}H_{10}O_2$: Berechnet C: 78·8%, H: 5·1
Gefunden C: 79·1%, H: 5·1.

Die Säure ist demnach als Diphenylmetacarbonsäure anzusprechen, für die in der Literatur der auch von uns gefundene Schmelzpunkt angegeben ist. Barth und Schreder[1]

[1] M. *3*, 799 (1882).

fanden diese Substanz unter den Produkten der Kalischmelze der Benzoesäure.

Die Diphenylmetacarbonsäure bildet in Form ihres Methylesters den Hauptbestandteil des flüssigen Anteiles des Überhitzungsproduktes des Benzoesäuremethylesters. Der Diphenylparacarbonsäureester, von dem der größte Anteil in fester Form abgeschieden worden war, macht den Rest aus; Diphenylorthocarbonsäureester scheint bei der Reaktion nicht zu entstehen.

## Phenol und Anisol.

Die Resultate, die wir hier erhalten haben, sind schon weiter oben angeführt. Es soll nur bemerkt werden, daß alle Proben von Handelsanisol, die uns vorgelegen haben, phenolhaltig waren, worauf zur Vermeidung von Täuschungen Rücksicht genommen werden muß. Wir haben das Anisol in ätherischer Lösung wiederholt in der Maschine mit Lauge ausgeschüttelt.

Das Phenol anlangend, erinnern wir an eine ältere Arbeit von Kramers,[1] der 4 *kg* Phenol durch gelbglühende Röhren destilliert hat. Er erhielt

2000 *g* Phenol zurück,
400 *g* Benzol,
200 *g* Naphtalin,
350 *g* Asphalt (Destillationsrückstand),
50 *g* verschiedener Substanzen, darunter Toluol, Xylole, Anthracen und Phenanthren.

Das reichliche Auftreten von Naphtalin bei diesem Versuch beweist, daß die Temperatur unzulässig hoch gesteigert wurde. Die Anwesenheit von Toluol wurde bloß aus einem Oxydationsbefund, bei dem Benzoesäure erhalten worden war, erschlossen, über die Gründe, die zur Annahme der Bildung von Xylol führten, wird überhaupt nichts mitgeteilt. Das durch die Oxydation des Anthracens erhaltene Anthrachinon wird am Geruch erkannt!!

---

[1] Ann. *189*, 129 (1877).

Falls wirklich bei diesem Versuche Toluol und seine Homologen aufgefunden wurden, so ist anzunehmen, daß diese Kohlenwasserstoffe schon als Verunreinigung in dem verwendeten Phenol gewesen sind.

### Paratoluylsäuremethylester.

Die erforderliche Paratoluylsäure wurde durch Oxydation von reinem Toluylaldehyd mittels Chromsäure dargestellt. Der mit Hilfe von Thionylchlorid erhaltene Ester schmolz bei 33°. Er wurde sorgfältig mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

Nach mehrstündigem Erhitzen auf Rotglut wurde fraktioniert. Es wurde kein unter dem Siedepunkt des Esters übergehender Vorlauf erhalten. Die Trioxymethylenbildung war schwach. Die zwischen 300 und 360° übergehende Hauptfraktion erstarrte schon im Kühlrohre. Sie wurde abgepreßt und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten trat reichliche Krystallisation ein. Aus der eingedampften, schwach gelblichen Mutterlauge wurde noch eine kleine Menge Substanz gewonnen, die durch nochmaliges Umkrystallisieren unter Tierkohlezusatz entfärbt wurde. Die vereinten krystallinen Massen wurden nunmehr mit Äther geschüttelt. Dabei blieben feine, glänzende Nadeln ungelöst. Die ätherische Lösung wurde wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Dadurch wurde eine kleine Menge einer amorphen Säure entfernt.

Der Äther wurde nunmehr abgedampft und der Rückstand aus siedendem Alkohol, worin er reichlich löslich war, umkrystallisiert. Silberglänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt stieg durch nochmaliges Umkrystallisieren von 117° auf 118 bis 119°, wo er konstant blieb.

2·858 *mg* Substanz gaben 4·526 *mg* AgJ.

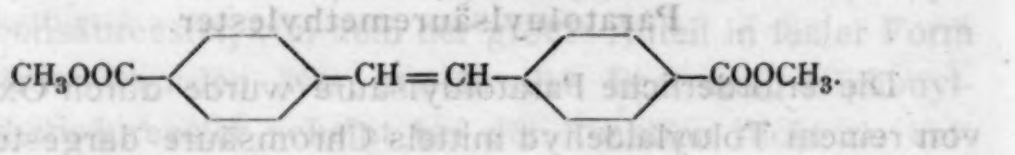
$C_{18}H_{18}O_4$: Berechnet 20·8% $CH_3O$.
Gefunden 20·9% $CH_3O$.

Schmelzpunkt, Analyse und Löslichkeitsverhältnisse beweisen das Vorliegen von Dibenzyldicarbonsäuredimethylester, der schon von Fischer und Wolffenstein[1] aus der zugehörigen Säure erhalten worden ist.

[1] B. *37*, 3216 (1904).

Die in Äther unlösliche Substanz wurde aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die alkoholische Lösung fluoreszierte blauviolett. Die Substanz bildet silberglänzende Kryställchen, sie schmilzt bei 226 bis 227°.

Die Analyse beweist das Vorliegen des Stilbens



9·201 *mg* Substanz gaben 14·241 *mg* AgJ.

$C_{18}H_{16}O_4$: Berechnet 20·9% $CH_3O$.
Gefunden 20·5% $CH_3O$.

Da das Stilben auch in phenolhaltiger Jodwasserstoffsäure vollkommen unlöslich ist, erhielten wir bei der üblichen Ausführungsform der Mikromethoxylbestimmung nahezu negative Resultate. Wir haben deshalb die Stanniolhülse weggelassen, die Substanz in eine Pastille gepreßt und im Kölbchen in heißem Phenol zur Lösung gebracht. Dieses Verfahren dürfte sich allgemein empfehlen, da die Stanniolhülse ihren Zweck, das regelmäßige Sieden zu gewährleisten, nur mangelhaft erfüllt und die Jodwasserstoffsäure unnütz verdünnt wird.

Wird die Reaktionstemperatur gesteigert, so vermehrt sich die Menge des entstehenden Stilbens und die Menge des Äthanderivats tritt zurück. Bildung eines Anthracenderivats ist nicht zu beobachten. Die Verhältnisse liegen also hier so wie beim *p*-Chlortoluol.[1]

[1] H. Meyer und A. Hofmann, M. *38*, 152 (1917).

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

GENERAL LIBRARY
9 1920

# Monatshefte für Chemie

und

## verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

38. Band, 9. Heft

(Mit 2 Tafeln und 21 Textfiguren)

(Ausgegeben am 28. Dezember 1917)

Wien, 1917

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

# Inhalt


Seite

**Kremann R.** und **Breymesser H.**, Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. VIII. Mitteilung. Über die bei gewöhnlicher Temperatur unter höheren Wasserstoffdrucken erhaltenen kathodischen Abscheidungen von Eisen und Eisen–Nickellegierungen. (Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren) . . . . . 359

— und **Petritschek B.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. X. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte von *p*-Toluidin, beziehungsweise Harnstoff und Nitroderivaten des Benzols. (Mit 4 Textfiguren) . . . . . 385

— und **Petritschek B.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XI. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Phenol, beziehungsweise den drei isomeren Nitrophenolen einerseits, den drei isomeren Phenylendiaminen andrerseits. (Mit 12 Textfiguren) . . . 405

— und **Wenzing M.**, Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden. I. Mitteilung. Die Untersuchung der Reaktion $(C_6H_5.CO)_2O + C_6H_5COONH_2 \rightarrow 2\,C_6H_5COH + C_6H_5CN$ vermittels phasentheoretischer Methoden. (Mit 2 Textfiguren) . . 445

**Bamberger M.** und **Klimburg H. v.**, Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (IX. Abhandlung) . . . . . 457


## Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

**Kremann R.** und **Wenzing M.**, Das ternäre System Phenol—Acetamid—Äthylalkohol und das binäre System Phenol—Benzamid, mit einem Beitrag zur Theorie des »Umkrystallisierens«. (Mit 7 Textfiguren.)

**Kailan A.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 101. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 10. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform.

**Pollak J.** und **Baar A.**, Über die Verseifung von Dimethyl- und Diäthylsulfat durch Natriummethylat, beziehungsweise -äthylat.

**Wahl G.**, *Bz*-Oxy-Indolinone.

**Wegscheider R.**, Zur Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten im homogenen System.

# Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung

VIII. Mitteilung

## Über die bei gewöhnlicher Temperatur unter höheren Wasserstoffdrucken erhaltenen kathodischen Abscheidungen von Eisen und Eisen-Nickellegierungen

Von

Robert Kremann und Hermann Breymesser

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

Ausgeführt mit Hilfe von Subventionen aus dem Scholz-Legat der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.

(Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1917)

Wenn man Eisen aus wässerigen Lösungen elektrolytisch abscheidet, erfolgt bekanntlich neben der Abscheidung von metallischem Eisen gleichzeitig die Abscheidung von Wasserstoff, und zwar je nach den Versuchsbedingungen in verschiedenem Maße. Dieser Umstand beeinflußt die Eigenschaften der kathodischen Abscheidungen in verschiedener Beziehung.

Das Gleichgewichtspotential des Wasserstoffes gegenüber reinem Wasser beträgt bekanntlich $-0{\cdot}41$ Volt, das von Eisen gegen eine 1 n. $FeSO_4$-Lösung $-0{\cdot}46$ Volt. Bei den halbwegs praktisch verwendbaren Stromdichten erfolgt daher, zumal die Eisenabscheidung eine bei gewöhnlicher Temperatur besonders stark hervortretende Metallüberspannung aufweist, neben der Eisenabscheidung auch Abscheidung von Wasserstoff. Dies hat eine Verarmung von $H^{\cdot}$-Ionen in unmittelbarer

Nähe der Kathode und damit eine Überschreitung des Löslichkeitsproduktes $C_{Fe^{\cdot\cdot}} \times C_{OH'}$ im Gefolge, wodurch es zur Abscheidung von Hydroxyd kommt, man also Abscheidungen von Eisen mit einem mehr oder minder hohen Oxydgehalt erhält. Naturgemäß wird cet. par. mit steigender Stromdichte die Wasserstoffabscheidung und damit der Oxydgehalt des abgeschiedenen Kathodenmetalls gesteigert, mit sinkender Stromdichte vermindert.

Im Gegensinne wirken Temperatursteigerung und Erhöhung der Konzentration der Metallionen im Bade, so daß man also, um metallisches reines Eisen zu erhalten, zweckmäßig niedrige Stromdichten, höhere Temperatur und möglichst konzentrierte Lösungen (aus diesem Grunde empfiehlt sich die Verwendung des leichter löslichen Ferrochlorids) als Versuchsbedingungen wählen wird. Wenn wir bei gewöhnlicher Temperatur und aus mäßig konzentrierten Ferrosulfatlösungen oxydfreies metallisches Eisen erhalten wollen, so müssen wir die $OH'$-Ionenkonzentration in der Nähe der Kathode möglichst niedrig halten, damit das Löslichkeitsprodukt des nicht allzu schwer löslichen Ferrohydroxyds $C_{Fe^{\cdot\cdot}} \times C_{OH'}$ nicht überschritten wird. Wir erreichen dies u. a. durch Ansäuern des Bades (auch niedrige Stromdichte wirkt gleichsinnig). Das Ansäuern des Bades setzt jedoch die Stromausbeute stark herab. Legt man jedoch nur Gewicht auf die Vermeidung der Hydroxydbildung, nicht aber auch auf die Verminderung der Wasserstoffabscheidung überhaupt, tritt ein weiterer Nachteil in den Vordergrund.

Das kathodisch abgeschiedene Eisen enthält Wasserstoff in gelöstem Zustande, und zwar mit steigender Stromdichte und sinkender Temperatur in steigendem Maße.

Der größte Wasserstoffgehalt im Elektrolyteisen von $0 \cdot 1\%$ wurde bei 18° mit einer Stromdichte $D_k = 3$ Amp/$dm^2$ erhalten.

Die Aufnahme von Wasserstoff verändert die mechanischen Eigenschaften des Eisens sehr bedeutend und man nimmt an, daß der Wasserstoffgehalt es hart und spröde macht.[1]

---

[1] In der ersten Mitteilung hat der eine von uns die Ansicht vertreten, daß Härte und Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens wohl symbat gehen,

Auch ist der Gehalt an Wasserstoff in den verschiedenen aufeinanderfolgenden Schichten ein verschiedener und bedingt mechanische Spannungen zwischen den einzelnen Schichten, die ein Abblättern oder Abrollen, beziehungsweise eine Krümmung der kathodischen Abscheidungen mit der konkaven Seite nach der Anode zu veranlassen. Ganz allgemein kann man also sagen, daß man ein festes, nicht abblätterndes metallisches (oxydfreies) Eisen unter solchen Bedingungen erhält, unter denen die Abscheidung der Wasserstoffionen herabgesetzt wird, beziehungsweise der Unterschied des Abscheidungspotentials des Wasserstoffes gegenüber dem des Eisens vergrößert wird. Das Potential der Wasserstoffelektrode $\varepsilon$ ist, wenn wir dessen Wert für Wasserstoff von Atmosphärendruck und eine $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von 1 Mol i. L. mit $-\varepsilon_0$ bezeichnen, gegeben durch:

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 - \frac{0{\cdot}0002\,T}{2} \log \frac{C_H}{(C_{H^{\cdot}})^2}.$$

Es ist das Wasserstoffpotential, also damit sein Abscheidungspotential außer von der Konzentration der Wasserstoffionen auch vom Wasserstoffdruck in der Nähe der Elektrode abhängig,[1] und zwar wird das Potential um so negativer (unedler), d. h. der Wasserstoff um so schwerer abscheidbar, je höher sein Druck ist.

Es läßt sich aus obiger Formel berechnen, daß für eine Änderung des Druckes um 20 Atm. das Abscheidungspotential des Wasserstoffes um rund 0·04 Volt herabgesetzt wird. Wenn wir also aus einer wässerigen Lösung von Eisensulfat bei gewöhnlicher Temperatur Eisen unter Wasserstoffdrucken von 20 Atm. abscheiden, so ist zu erwarten, daß man unter diesen Bedingungen in bezug auf die Eisenabscheidung den gleichsinnigen Effekt erzielt wie bei allen anderen Faktoren, die den Unterschied der Abscheidungspotentiale von Wasserstoff

---

daß aber primär der Wasserstoffgehalt nicht die Ursache der Härte ist, sondern bei den Versuchsbedingungen, bei denen der Wasserstoffgehalt größer ist, eben eine solche strukturelle Anordnung im kathodischen Niederschlag vorliegt, die die Härte verursacht.

[1] Th. Wulf, Zs. phys. Chem., *48*, 93–94 (1904).

Nähe der Kathode und damit eine Überschreitung des Löslichkeitsproduktes $C_{Fe^{\cdot\cdot}} \times C_{OH'}$ im Gefolge, wodurch es zur Abscheidung von Hydroxyd kommt, man also Abscheidungen von Eisen mit einem mehr oder minder hohen Oxydgehalt erhält. Naturgemäß wird cet. par. mit steigender Stromdichte die Wasserstoffabscheidung und damit der Oxydgehalt des abgeschiedenen Kathodenmetalls gesteigert, mit sinkender Stromdichte vermindert.

Im Gegensinne wirken Temperatursteigerung und Erhöhung der Konzentration der Metallionen im Bade, so daß man also, um metallisches reines Eisen zu erhalten, zweckmäßig niedrige Stromdichten, höhere Temperatur und möglichst konzentrierte Lösungen (aus diesem Grunde empfiehlt sich die Verwendung des leichter löslichen Ferrochlorids) als Versuchsbedingungen wählen wird. Wenn wir bei gewöhnlicher Temperatur und aus mäßig konzentrierten Ferrosulfatlösungen oxydfreies metallisches Eisen erhalten wollen, so müssen wir die $OH'$-Ionenkonzentration in der Nähe der Kathode möglichst niedrig halten, damit das Löslichkeitsprodukt des nicht allzu schwer löslichen Ferrohydroxyds $C_{Fe^{\cdot\cdot}} \times C_{OH'}$ nicht überschritten wird. Wir erreichen dies u. a. durch Ansäuern des Bades (auch niedrige Stromdichte wirkt gleichsinnig). Das Ansäuern des Bades setzt jedoch die Stromausbeute stark herab. Legt man jedoch nur Gewicht auf die Vermeidung der Hydroxydbildung, nicht aber auch auf die Verminderung der Wasserstoffabscheidung überhaupt, tritt ein weiterer Nachteil in den Vordergrund.

Das kathodisch abgeschiedene Eisen enthält Wasserstoff in gelöstem Zustande, und zwar mit steigender Stromdichte und sinkender Temperatur in steigendem Maße.

Der größte Wasserstoffgehalt im Elektrolyteisen von 0·1% wurde bei 18° mit einer Stromdichte $D_k = 3\,\text{Amp}/dm^2$ erhalten.

Die Aufnahme von Wasserstoff verändert die mechanischen Eigenschaften des Eisens sehr bedeutend und man nimmt an, daß der Wasserstoffgehalt es hart und spröde macht.[1]

[1] In der ersten Mitteilung hat der eine von uns die Ansicht vertreten, daß Härte und Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens wohl symbat gehen,

Auch ist der Gehalt an Wasserstoff in den verschiedenen aufeinanderfolgenden Schichten ein verschiedener und bedingt mechanische Spannungen zwischen den einzelnen Schichten, die ein Abblättern oder Abrollen, beziehungsweise eine Krümmung der kathodischen Abscheidungen mit der konkaven Seite nach der Anode zu veranlassen. Ganz allgemein kann man also sagen, daß man ein festes, nicht abblätterndes metallisches (oxydfreies) Eisen unter solchen Bedingungen erhält, unter denen die Abscheidung der Wasserstoffionen herabgesetzt wird, beziehungsweise der Unterschied des Abscheidungspotentials des Wasserstoffes gegenüber dem des Eisens vergrößert wird. Das Potential der Wasserstoffelektrode $\varepsilon$ ist, wenn wir dessen Wert für Wasserstoff von Atmosphärendruck und eine $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von 1 Mol i. L. mit $-\varepsilon_0$ bezeichnen, gegeben durch:

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 - \frac{0{\cdot}0002\,T}{2} \log \frac{C_H}{(C_{H^{\cdot}})^2}.$$

Es ist das Wasserstoffpotential, also damit sein Abscheidungspotential außer von der Konzentration der Wasserstoffionen auch vom Wasserstoffdruck in der Nähe der Elektrode abhängig,[1] und zwar wird das Potential um so negativer (unedler), d. h. der Wasserstoff um so schwerer abscheidbar, je höher sein Druck ist.

Es läßt sich aus obiger Formel berechnen, daß für eine Änderung des Druckes um 20 Atm. das Abscheidungspotential des Wasserstoffes um rund 0·04 Volt herabgesetzt wird. Wenn wir also aus einer wässerigen Lösung von Eisensulfat bei gewöhnlicher Temperatur Eisen unter Wasserstoffdrucken von 20 Atm. abscheiden, so ist zu erwarten, daß man unter diesen Bedingungen in bezug auf die Eisenabscheidung den gleichsinnigen Effekt erzielt wie bei allen anderen Faktoren, die den Unterschied der Abscheidungspotentiale von Wasserstoff

---

daß aber primär der Wasserstoffgehalt nicht die Ursache der Härte ist, sondern bei den Versuchsbedingungen, bei denen der Wasserstoffgehalt größer ist, eben eine solche strukturelle Anordnung im kathodischen Niederschlag vorliegt, die die Härte verursacht.

[1] Th. Wulf, Zs. phys. Chem., *48*, 93—94 (1904).

und Eisen vergrößern, daß man also ein metallisches, weicheres und festeres, d. h. weniger sprödes Eisen erhalten würde.

Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, zeigen dann auch in der Tat die Eigenschaften des unter höheren Wasserstoffdrucken abgeschiedenen Eisens Änderungen in der gleichen Richtung, wie sie bewirkt werden durch alle anderen Umstände, welche das Abscheidungspotential des Wasserstoffes herabsetzen, beziehungsweise das des Eisens hinaufsetzen.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir nun versucht, aus gemischten Nickelsulfat-Eisensulfatbädern, in denen das Verhältnis Ni/Fe zirka 0·43 betrug, bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffdrucken von 25 Atm. Nickel-Eisenlegierungen abzuscheiden.

Zu diesen Versuchen haben uns die folgenden Überlegungen veranlaßt. Aus Bädern oben erwähnter Zusammensetzung erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Eisen-Nickelabscheidungen, bei denen das Verhältnis Ni/Fe zirka 0·12 beträgt. Die Abscheidungen sind also eisenreicher, als dem Verhältnis beider Salze im Bade entspricht, infolge der höheren Metallüberspannung des edleren Nickels, die die Abscheidung des edleren Metalles in höherem Maße erschwert als die des unedleren Eisens.

Solche Abscheidungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung ungefähr dem technischen Nickelstahl. Doch sind diese Abscheidungen ungemein spröde und wenig fest, so daß sie sich mechanisch nicht bearbeiten lassen.[1] Als Grund hierfür kommt neben mangelhafter Legierung der beiden Metalle die aus gleichen Ursachen wie bei der elektrolytischen Eisenabscheidung gleichzeitig erfolgende Wasserstoffabscheidung in Betracht. Eine Besserung der Verhältnisse in dieser Beziehung durch Temperaturerhöhung zu erzielen, kommt hier deshalb nicht in Betracht, weil dann die Überspannung der beiden Metalle auf ein Minimum reduziert wird, also das edlere Nickel leichter abscheidbar wird als das unedlere Eisen, ersteres in den kathodischen Abscheidungen

---

[1] Vgl. die I. Mitteilung über diesen Gegenstand von R. Kremann, Th. Suchy und R. Maas, Monatsh. f. Chem., *34*, 1757 (1913).

superponiert. So beträgt z. B. in einer kathodischen Ni-Fe-Abscheidung aus einem Bad, in dem das Verhältnis Ni/Fe = = 0·33 beträgt, bei 75° das Verhältnis Ni/Fe = 0·8—0·9.[1] Wenn man also kathodisch Ni-Fe-Legierungen von der Zusammensetzung des technischen Nickelstahles erhalten will, ist man verhalten, bei niedriger Temperatur zu arbeiten. Es lag nun nahe, die ungünstigen mechanischen Eigenschaften der hierbei erhaltenen kathodischen Produkte zum Teil wenigstens durch eine gleichsinnige Änderung der Versuchsbedingungen, wie eine solche bis zu einem gewissen Grade bei der Abscheidung von reinem Eisen sich als günstig erwiesen hatte, zu bessern, also durch Arbeiten unter höheren Wasserstoffdrucken. Während man aber hiebei eine wesentliche Besserung in den Eigenschaften des kathodisch abgeschiedenen Eisens erzielt, beobachtet man bei den kathodisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen kaum einen Unterschied, ob man bei gewöhnlichem Druck oder bei 25 Atm. Druck arbeitet. Man darf daher schließen, daß im Gegensatz zu den reinen Eisenabscheidungen die mangelhaften mechanischen Eigenschaften der kathodisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen vornehmlich und superponierend durch die mangelhafte Legierung beider Metalle bedingt wird, wie dies zum Teil auch aus den in der I. und V. Mitteilung mitgeteilten metallographischen Untersuchungen hervorgeht.

## Experimenteller Teil.

### I. Die kathodische Abscheidung von Eisen.

#### 1. Die Versuchsanordnung.

Zu den Versuchen haben wir bei den vereinigten metallographischen Laboratorien in Berlin einen Druckkessel bauen lassen, dessen Anordnung aus dem in Fig. 1 gegebenen Aufriß, beziehungsweise in Fig. 2 gegebenen Durchschnitt dargestellt ist. Derselbe hatte einen inneren Durchmesser von

[1] Vgl. die V. Mitteilung über diesen Gegenstand von R. Kremann und R. Maas, daselbst, *35*, 731 (1914).

20 *cm* und eine innere Länge (Tiefe) von 30 *cm* und war durch einen gasdicht aufschraubbaren Deckel *D* an seiner

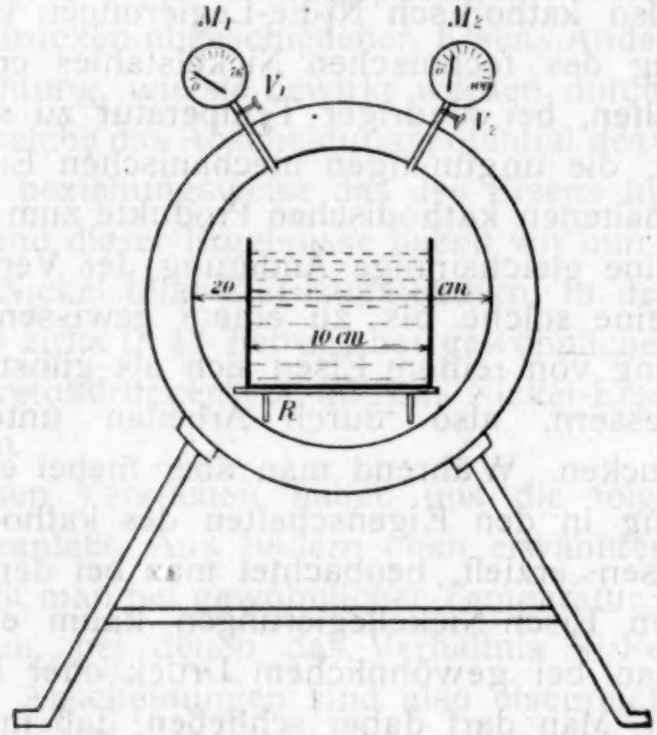



Fig. 1.

Vorderseite zu verschließen. Am Deckel *D* waren zwei Ventile angebracht, von denen das eine $V_1$ zum Evakuieren, das

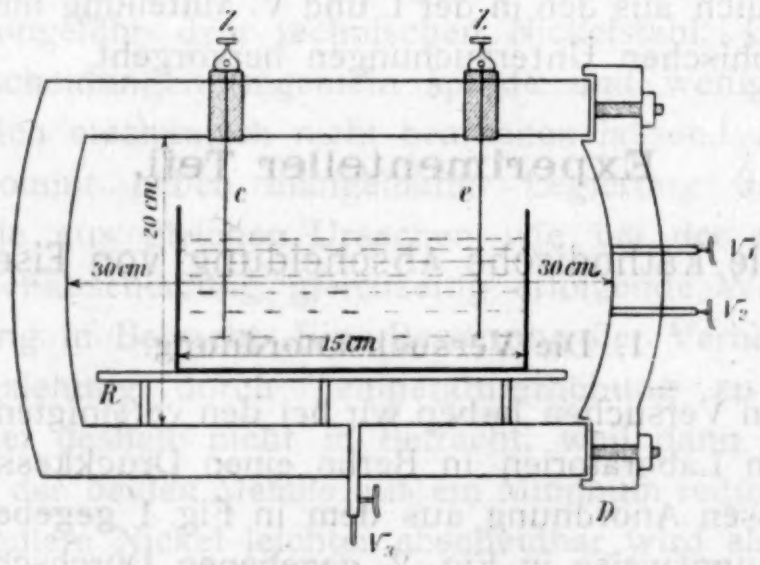



Fig. 2.

zweite $V_2$ zur Füllung mit Gas von bestimmtem Druck diente. Außerdem trug der Kessel unten ein Auspuffventil $V_3$ zwecks Entleerung am Ende des Versuches. Die jeweiligen Drucke

konnten am Vakuummeter $M_1$, beziehungsweise am Druckmanometer $M_2$ abgelesen werden, die ihrerseits abwechselnd durch die Ventile $v_1$ und $v_2$ in Verbindung mit dem Innenraum des Druckkessels gebracht werden konnten. Die Füllung erfolgte nämlich mittels einer Wasserstoffbombe, nachdem der Druckkessel mehrmals der Reihenfolge nach evakuiert und mit Wasserstoff wieder gefüllt worden war. Auf einem Rost $R$ im Innern des Kessels stand der Elektrolysiertrog von 15 *cm* Länge und je 10 *cm* Breite und Höhe. Oben am Kessel waren nun gasdicht und isoliert die Stromzuführungen $Z$ angebracht, die die Eisenelektroden $e$ in den Stromkreis einzuschalten gestatteten.

## 2. Die Herstellung der Materialien.

Als Badflüssigkeit verwendeten wir eine 1 n. $FeSO_4$-Lösung und elektrolysierten bei einem $H_2$-Druck von 20 Atm. und einer Stromdichte von 0·75 Amp/$dm^2$, beziehungsweise 0·25 Amp/$dm^2$, beziehungsweise bei Zusatz von 10 *g* Zitronensäure zu 1 *l* 1 n. $FeSO_4$ bei einer Stromdichte von 0·75 Amp/$dm^2$.

Die so erhaltenen kathodischen Abscheidungen bezeichnen wir zur Vereinfachung als Material 1, 2, beziehungsweise 3. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Mengen der kathodischen Abscheidungen sowie die Mengen des gleichzeitig abgeschiedenen Kupfers in dem in den Stromkreis geschalteten Kupfervoltameter sowie die hieraus berechneten Stromausbeuten gibt die folgende Zusammenstellung wieder:

| Versuch | Gewichtszunahme der Eisenkathode | Menge der Kupferabscheidung im Kupfervoltameter | Stromausbeute in Prozenten |
|---|---|---|---|
| 1 | 20·10 | 23·14 | 99·33 |
| 2 | 11·06 | 12·65 | 99·46 |
| 3 | 12·77 | 15·20 | 88·57 |

Wie man aus diesen Stromausbeuten sieht, ist beim Arbeiten bei hohen Wasserstoffdrucken in neutralen Lösungen die Wasserstoffabscheidung auf ein Minimum herabgesetzt. Mit Steigerung der Stromdichte innerhalb der oben angegebenen

Grenzen wird die Stromausbeute nur unwesentlich um zirka 0·1% herabgesetzt. Die verhältnismäßig geringe Stromausbeute bei Zitronensäurezusatz zum Bad (Versuch 3) erklärt sich daraus, daß ein Teil der Stromarbeit zur Zersetzung (Reduktion) der Zitronensäure verwendet wird.

Um Vergleichsmaterialien von unter anderen Bedingungen abgeschiedenem Eisen zu haben, haben wir aus 1n. $FeSO_4$-Lösung bei Stromdichten von 0·25 Amp/$dm^2$ (höhere Stromdichten erwiesen sich hier aus den eingangs gesagten Gründen unzweckmäßig, weil die Hydroxydabscheidung stark superponiert) kathodisch Eisen abgeschieden, und zwar in atmosphärischer Luft (Material 4), im Druckkessel bei 1 Atm. $H_2$-Druck (Material 7), beziehungsweise aus 1n. $FeSO_4$, die gleichzeitig in bezug auf $H_2SO_4$ 0·015normal war (Material 8).

Alle diese drei Materialien erwiesen sich als metallisches Eisen ohne wesentlichen Oxydgehalt. Hingegen erhält man bereits oxydische Abscheidungen beim Arbeiten mit einer Stromdichte von 0·75 Amp/$dm^2$, Stromdichtebedingungen, unter denen wir beim Arbeiten mit 20 Atm. $H_2$-Druck eine rein metallische Eisenabscheidung erhielten.

Während aber die Abscheidungen 4, 7 und 8 die oben erwähnten Biegungserscheinungen deutlich aufweisen, sind die Abscheidungen, die unter Wasserstoffdrucken von 20 Atm. erhalten wurden, glatt, beziehungsweise parallel zur Mutterkathode und nicht konkav gegen die Anode. Die Figuren 1 bis 3 der Tafel I zeigen die Materialien 1 und 2 und vergleichsweise das Material 7 mit der zur Richtung der Stromlinien senkrechten Fläche in 15facher Vergrößerung, die Figuren 4 bis 6 diese Materialien im Bruch, also in der Abscheidungsrichtung in 27facher Vergrößerung. Diese Bilder zeigen deutlich die »Rollung« der kathodischen Abscheidung bei Material 7 (als Vertreter der Materialien 4, 7 und 8), das Fehlen dieser Erscheinung bei den Materialien 1 und 2. Im Bruch fällt vor allem auf, daß die Materialien, die unter höheren Wasserstoffdrucken hergestellt waren, ein gröber krystallinisches Gefüge zeigen als die Vergleichsmaterialien 4, 7 und 8. Von den ersteren scheint das Gefüge gröber, wenn die angewandte Stromdichte größer ist.

Diese Beobachtung ist deshalb von Interesse, weil gerade bei der Abscheidung wasserstoffhaltiger Metalle, im besonderen der Metalle der Eisengruppe, man vornehmlich bei niedrigen Temperaturen eine dichte, gleichmäßige, feinkörnige Ablagerung beobachtet. Die schon aus dem Habitus der ursprünglichen Abscheidung und bei vergrößernder Betrachtung derselben hervorgehende Tatsache, daß das unter höheren Wasserstoffdrucken abgeschiedene Eisen gröber krystallinisch ist als das bei niedrigen Wasserstoffdrucken abgeschiedene, geht deutlich aus der

### 3. Untersuchung des Kleingefüges

hervor. Zu diesem Zweck wurden die einzelnen Materialien parallel und senkrecht zur Abscheidungsrichtung, also im Querschnitt und in der Fläche der abgeschiedenen Eisenplättchen poliert, mit alkoholischer $HNO_3$ geätzt und bei einer Vergrößerung von 76 untersucht. Fig. 7 und 9 der Taf. II zeigen so Material 1 in der Fläche, Fig. 8 Material 1 im Querschnitt, Fig. 10 Material 2 in der Fläche, Fig. 11 im Querschnitt und Fig. 12 Material 3 im Querschnitt. Wie man sieht, zeichnen sich diese Materialien also durch das Auftreten großer Krystallite aus, die bei dem mit höherer Stromdichte erzeugten Material besonders groß sind. Bei dem aus zitronensäurehaltigem Bad erzeugten Material sieht man deutlich die Einbettung kolloiden Kohlenstoffes, beziehungsweise von Kohlenstoffverbindungen.

Beachtenswert ist, wie im besonderen aus den Querschnittaufnahmen, z. B. besonders schön in Fig. 11, zu sehen ist, daß die Krystalle ein Längenwachstum in der Richtung der Stromlinien zeigen. Vergleicht man die gleichen Aufnahmen der Materialien 4, 7 und 8 (Fig. 13, 14 und 15), die bei gewöhnlichen Druckbedingungen aus neutraler, beziehungsweise saurer Lösung erhalten wurden, so sieht man, daß die einzelnen Krystallite wesentlich kleiner sind, was man im besonderen beim Vergleich der Querschnitte (Fig. 16, 17 und 18) deutlich sieht. Am kleinsten erscheinen uns von den letzterwähnten Materialien die Krystallite bei dem aus schwefelsaurer Lösung erhaltenen Material 8 (siehe Fig. 15 und 18).

Diese Beobachtungen erklären wir uns auf die folgende Weise: die Metallabscheidung an der Kathode ist als ein Krystallisationsvorgang aufzufassen.

Bei jedem Krystallisationsvorgang erhält man beim Rühren und Bewegen kleine Krystalle, während große Krystalle bei ruhigem Wachstum auftreten. Wir machen uns nun die Vorstellung, daß der sich bei der Elektrolyse neben dem Metall abscheidende Wasserstoff gewissermaßen rührend wirkt, also dem Wachstum größerer Krystalle entgegenarbeitet. Unter Bedingungen, unter denen die Wasserstoffabscheidung erschwert wird, also beim Arbeiten unter hohen Wasserstoffdrucken, kommt es dann zur Ausbildung größerer Krystalle, die in die Länge in der Richtung der Stromlinien wachsen können, weil sie nur selten durch abgeschiedenen Wasserstoff in ihrem Wachstum gestört werden.

Mit steigendem Grad der Wasserstoffentwicklung werden dann die Krystalle kleiner, am kleinsten also beim Arbeiten aus saurer Lösung, was denn auch aus unseren Beobachtungen hervorgeht.

Diese Überlegungen fußen also auf der durch die obigen Darlegungen theoretisch begründeten Annahme, daß mit steigendem Wasserstoffdruck die totale Wasserstoffabscheidung zurückgehen muß. Demnach ist also auch zu erwarten, daß

**4. der Wasserstoffgehalt des abgeschiedenen Elektrolyteisens**

selbst mit steigendem Wasserstoffdruck zurückgehen muß. Denn es superponiert hier sicherlich die Wirkung der Herabsetzung des Wasserstoffpotentials gegenüber dem gegensinnig wirkenden Einfluß höheren Wasserstoffdruckes in bezug auf das einfache molekulare Verteilungsverhältnis von Wasserstoff im Gasraum zu Wasserstoff in der festen Phase, der für sich betrachtet in einer Erhöhung des Wasserstoffgehaltes im Elektrolyteisen zum Ausdruck kommen sollte. Denn beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur ist wohl anzunehmen, daß dieses molekulare Verteilungsverhältnis infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit sich praktisch überhaupt nicht einstellt. Die Richtigkeit dieser Überlegungen hat denn auch

die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes der unter höherem Wasserstoffdruck abgeschiedenen Materialien 1 und 2, beziehungsweise der unter gewöhnlichen Bedingungen abgeschiedenen Materialien 4 und 7 erwiesen. Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes erfolgte mit blankem polierten Material durch Verbrennung im Sauerstoffstrom im Pregel'schen Mikroverbrennungsofen, um bei den verhältnismäßig kleinen Mengen der vorhandenen Materialien einerseits, den zu erwartenden geringen Wasserstoffgehalten derselben andererseits möglichst exakte Resultate zu erhalten. Es ergaben sich die folgenden Resultate:

Material 1: *a)* 0·79625 *g* gaben 1·08 *mg* $H_2O$ = 0·0152 % Wasserstoff.
*b)* 0·89541 *g* gaben 1·24 *mg* $H_2O$ = 0·0155 % Wasserstoff.
Material 2: 0·66102 *g* gaben 1·42 *mg* $H_2O$ = 0·0240 % Wasserstoff.
Material 4: 0·59185 *g* gaben 1·77 *mg* $H_2O$ = 0·0335 % Wasserstoff.
Material 7: 0·58043 *g* gaben 2·01 *mg* $H_2O$ = 0·0388 % Wasserstoff.

Man sieht also, daß die Wasserstoffgehalte der unter höheren Wasserstoffdrucken erhaltenen Materialien 1 und 2 deutlich geringer sind als die der unter gewöhnlichen Bedingungen abgeschiedenen Materialien 4 und 7. Beim Vergleich sämtlicher Materialien sieht man deutlich die Symbasie zwischen Wasserstoffgehalt und der Größe der Krystallite. Da der Wasserstoffgehalt der Abscheidungen proportional der totalen Wasserstoffabscheidung sein dürfte, kann man auch aus den mitgeteilten Analysendaten einen Beweis für die obige Annahme des Zusammenhanges zwischen Wasserstoffabscheidung und Krystallgröße sehen. Was

## 5. Die Härte

der verschiedenen oben erwähnten Eisenabscheidungen anlangt, so wurde dieselbe an den polierten Materialien mit dem Martens'schen Ritzhärteprüfer bei Belastungen von 20 *g* untersucht. Als Maß der Härte dienten die dieser umgekehrt proportionalen Breiten der Ritzstreifen. Diese sind in der folgenden Zusammenstellung in Umdrehungen des Okularschraubenmikrometers angegeben, wobei festzuhalten ist, daß einer Einheit ein Wert von 0·44 $\mu$ entspricht.

| Material | Strichbreiten, gemessen | Strichbreiten i. M. |
|---|---|---|
| 1 | 38, 40, 42, 40, 39, 38, 44 | 40 |
| 2 | 36, 36, 37, 42, 37, 33, 37, 35 | 37 |
| 4 | 32, 33, 29, 33, 30, 32, 30, 29 | 30 |
| 7 | 29, 26, 33, 29, 30, 32, 31, 32, 31, 31, 29 | 30 |
| 8 | 36, 42, 36, 42, 36, 43, 40 | 39 |
| 3 | 38, 33, 35, 37, 36 | 36 |

Wie man sieht, zeigen die Materialien 4 und 7, die bei gewöhnlichem Druck erhalten wurden, Strichbreiten von 30 Einheiten, ein Wert, der in guter Übereinstimmung steht mit dem für solche Eisenabscheidungen früher[1] gefundenen von 27, beziehungsweise 28 Einheiten. Die unter $H_2$-Drucken von 20 Atm. erhaltenen Eisenabscheidungen sind mit Strichbreiten von 40, beziehungsweise 37 Einheiten deutlich weicher.

Die Tatsache, daß auch das bei gewöhnlichem Druck aus saurem Bade abgeschiedene Eisen Strichbreiten von 39 i. M. aufweist, steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der ersten Mitteilung, wo ausgeführt wurde, daß man aus sauren Bädern weichere Eisenabscheidungen erhält als aus neutralen.

## 6. Die Festigkeit.

Bei den unter höherem $H_2$-Druck abgeschiedenen Materialien fiel uns eine merkbar größere Festigkeit auf. Um diese Unterschiede gegenüber anderen Materialien zahlenmäßig ausdrücken zu können, haben wir uns eine Art Festigkeitsprüfer gebaut und mit dessen Hilfe die unter den verschiedenen oben erwähnten Bedingungen erhaltenen Eisenabscheidungen untereinander sowie mit anderen Materialien verglichen. Es kam zur vergleichenden Prüfung der Festigkeit der folgende von uns konstruierte, in Fig. 3 skizzierte Apparat in Verwendung.

Das zu untersuchende Metallplättchen wurde zwischen zwei Backen *B* leicht eingespannt. Die Backen waren auf einer Schiene verschiebbar, um gegebenenfalls auch Materialien verschiedener Länge mit dem Apparat untersuchen zu können. Für unsere vergleichenden Zwecke und im Hinblick auf die

[1] I. Mitt., Monatsh. f. Chemie, *34*, 1799, Tab. IX.

verhältnismäßig kurzen uns zur Verfügung stehenden Metallplättchen befanden sich die Backen in einem festen Abstand von 1 *cm*. Es wurden also stets Plättchen von 1 *cm* beanspruchter Länge, verschiedener Breite $x$ und Dicke $z$ verwendet. Auf dieses eingespannte Plättchen drückte ein Keil von 2 *cm* Breite und dem Querschnitt eines gleichseitigen Dreiecks von 0·5 *cm* Grundseite und 0·85 *cm* Schenkellänge aus Stahl. An diesem Keil $k$ war eine Führungsstange $f$ eingeschraubt, die, durch zwei Kugellager $l$ gehend, eine Wagschale $\omega$ mit quadratischer Grundfläche aus Aluminium trug.

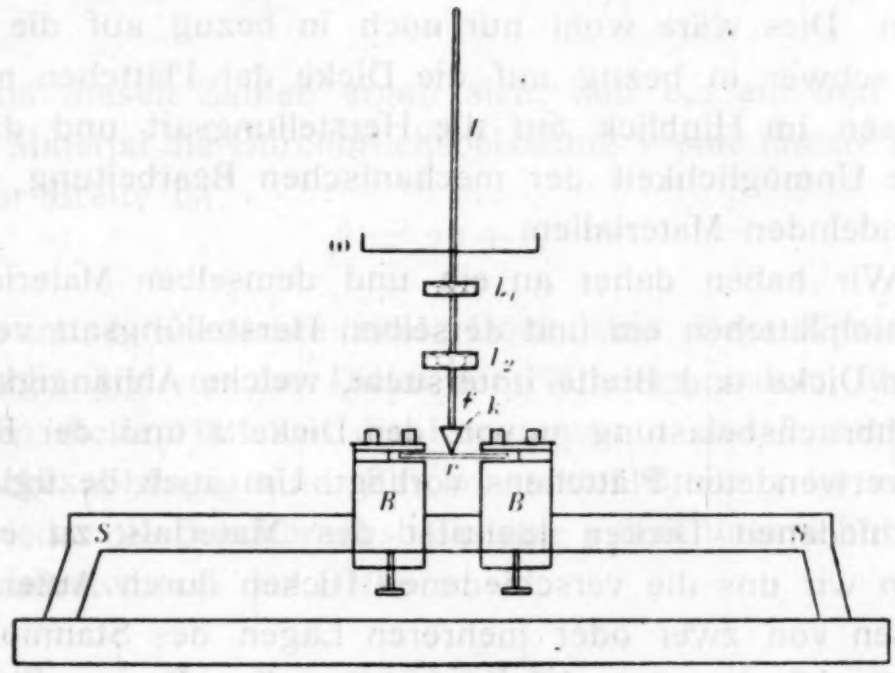



Fig. 3.

Zur Prüfung der Festigkeit des eingespannten Plättchens wurden auf die Wagschale steigend Gewichte aufgelegt. Das Gewicht $y$, bei dem eben gerade der Durchbruch des Plättchens erfolgte, wurde als der Festigkeit proportional angesehen. Die Gewichte waren in der Mitte durchlochte quadratische Platten aus Blei verschiedener Masse. Die Genauigkeit, mit der die Versuche reproduzierbar waren, betrugen $\pm$ 0·01 *kg*. Bemerkt soll noch werden, daß die Führungsgabel der Kugellager, in denen sich das System Keil—Führungsstange—Wagschale—Gewichte beim erfolgten Durchbruch nach abwärts bewegte, einen Prellbock trug, damit der Keil nicht auf die Schiene $s$ aufprellte, sondern vorher frei in der Luft stehen

blieb. Es ist klar, daß die der Festigkeit, die eine Art Zerreißungsfestigkeit darstellt, proportionale, gerade dem Durchbruch entsprechende Belastung $y$ eine Funktion der Länge, Dicke und Breite des beanspruchten Plättchens sein wird. Da wir aber die Länge (d. i. Backenabstand) für unsere vergleichenden Zwecke konstant hielten, kommt also nur die Abhängigkeit von $y$ von der Breite $x$ und der Dicke $z$ in Betracht.

Es wäre für die vergleichende Bestimmung am einfachsten gewesen, auch gleiche Breiten und Dicken der verschiedenen Plättchen zu wählen, wodurch die beobachteten Werte der Durchbruchsbelastung $y$ direkt vergleichbare Zahlen ergeben hätten. Dies wäre wohl nur noch in bezug auf die Breite, aber schwer in bezug auf die Dicke der Plättchen möglich gewesen im Hinblick auf die Herstellungsart und die teilweise Unmöglichkeit der mechanischen Bearbeitung der zu behandelnden Materialien.

Wir haben daher an ein und demselben Material, von Stanniolplättchen ein und derselben Herstellungsart verschiedener Dicke und Breite untersucht, welche Abhängigkeit der Durchbruchsbelastung $y$ von der Dicke $z$ und der Breite $x$ des verwendeten Plättchens vorliegt. Um auch bezüglich der verschiedenen Dicken Identität des Materials zu erzielen, haben wir uns die verschiedenen Dicken durch Aufeinanderpressen von zwei oder mehreren Lagen des Stanniols hergestellt. Mit dem Stanniol ein und desselben Bogens Stanniol I haben wir die folgenden Werte für $y$ für verschiedene Breiten $x$ und Dicken $z$ erhalten:

| $z = 0{\cdot}07$ *mm* | | | $z = 0{\cdot}14$ *mm* | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | $y_{kg}$ ber. | $x_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | $y_{kg}$ ber. |
| 13·3 | 1·025 i. M. | 1·026 | 13·5 | 2·48 | 2·31 |
| 10·0 | 0·843 | 0·800 | | 2·56 | |
| | 0·811 | | 10·5 | 1·96 | 1·83 |
| 7·7 | 0·644 | | | 1·95 | |
| | 0·629 | 0·630 | 7·2 | 1·43 | 1·32 |
| | 0·629 | | | 1·42 | |
| 5·5 | 0·465 | 0·467 | 5·0 | 1·03 | 0·96 |
| | 0·465 | | | | |

| $z = 0{\cdot}21\ mm$ | | | $z = 0{\cdot}28\ mm$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | $y_{kg}$ ber. | $x_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | $y_{kg}$ ber. |
| 13·0 | 3·20 | 3·19 | 10·1 | 3·13 | 3·20 |
| | 3·22 | | | 3·13 | |
| 10·0 | 2·54 | 2·51 | 8·2 | 2·67 | 2·66 |
| | 2·50 | | | 2·68 | |
| 6·2 | 1·68 | 1·67 | 5·3 | 1·88 | 1·87 |
| | 1·67 | | 5·0 | 1·76 | 1·79 |
| 5·0 | 1·40 | 1·40 | | | |
| | 1·44 | | | | |

Aus diesen Zahlen ergab sich, daß bei ein und demselben Material die Durchbruchsbelastung $y$ eine lineare Funktion der Breite ist:

$$y = ax + b,$$

wo $a$ und $b$ Konstante sind. Doch sind diese Konstanten noch abhängig von der Dicke der Plättchen, indem für verschieden dicke Plättchen die Konstanten $a$ und $b$ noch von der Dicke abhängig sind. Bei konstanter Breite $x$ ist andrerseits wieder die Durchbruchsbelastung $y$ eine lineare Funktion der Quadratwurzel der Dicke $z$:

$$y = a'\sqrt{z} + b',$$

d. h. es sind die Konstanten $a$ und $b$ eine lineare Funktion der Wurzel der Dicke, beziehungsweise $a'$ und $b'$ eine lineare Funktion der Breite $x$.

Liegen genügend Messungen vor, so läßt sich eine gemeinsame Beziehung zwischen $y$, $x$ und $z$ aufstellen der Form

$$y = a''\sqrt{z}.x + b''x + c''z + d'',$$

wo $a''$, $b''$, $c''$ und $d''$ Stoffkonstante darstellen. Für das verwendete Stanniol I ist:

$$a'' = +0{\cdot}77 \qquad c'' = +1{\cdot}61$$
$$b'' = -0{\cdot}13 \qquad d'' = -0{\cdot}053,$$

so daß für Stanniol I die Beziehung gilt:

$$y = 0{\cdot}77\, x\sqrt{z} - 0{\cdot}13\, x + 1{\cdot}01\, z - 0{\cdot}053.^1$$

Die Kenntnis dieser Stoffkonstanten setzt aber ein so zahlreiches Beobachtungsmaterial voraus, für das sich Proben von elektrolytisch abgeschiedenen Materialien in brauchbarer Form und Größe in genügender Zahl nur sehr mühsam gewinnen lassen.

Für unsere vergleichenden Zwecke genügt es, die Durchbruchsbelastungen auch bei konstanter Breite zu vergleichen, indem also in Hinkunft bei Plättchen konstanter Breite und verschiedener Dicke die Durchbruchsbelastungen $y$ bestimmt wurden, beziehungsweise für konstante Dicke bei verschiedenen Breiten aus der Beziehung

$$y = ax + b$$

der Wert von $y$ für die als Normalbreite gewählte Breite berechnet wurde. Es läßt sich dann für die Normalbreite der Wert von $y$ für eine Normaldicke aus der Beziehung

$$y = a'\sqrt{z} + b'$$

berechnen.

Als Normalbreite wählten wir aus Sparsamkeitsgründen $x = 0{\cdot}5\ cm$, als Normaldicke den Wert $0{\cdot}2\ mm$, für eine beanspruchte Länge $l$ der Plättchen von $1{\cdot}0\ cm$.

Die auf diese Werte bezogenen Werte von $y_N$ können als vergleichendes Maß der Festigkeit angesprochen werden.

In welcher Weise die Werte von $y$ auf die Materialnatur ansprechen, zeigt der Vergleich der Werte von $y$, die mit einem Stanniol anderer Provenienz: Stanniol II durchgeführt wurden. Für Stanniol II ergab sich:

---

[1] Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte von $y$ eine ganz vorzügliche. Eine Ausnahme machen nur die Versuche mit der Dicke $0{\cdot}14$; hier dürfte ein kleiner Fehler in der Dickenmessung vorliegen.

| $z_{mm} = 0{\cdot}044\ mm$ | | | | $x_{mm} = 5{\cdot}0\ mm$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | Interpolationsformel | $y_{kg}$ ber. | $z_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | Interpolationsformel | $y_{kg}$ ber. |
| 13·3 | 1·27 | $y = 0{\cdot}808\,x + 0{\cdot}205$ | 1·28 | 0·044 | — | $y = 2{\cdot}5\sqrt{z} + 0{\cdot}08$ | 0·61 |
| | 1·28 | | | 0·088 | 0·83 | | 0·82 |
| 10·1 | 1·02 | | 1·02 | 0·132 | 0·98 | | 0·98 |
| | 1·01 | | | 0·176 | 1·11 | | 1·11 |
| 7·1 | 0·77 | | 0·78 | | | | |
| 5·5 | 0·63 | | | | | | |
| | 0·64 | | 0·65 | | | | |
| | 0·65 | | | | | | |
| 5·0 | — | | 0·61 | | | | |

Für Stanniol II berechnet sich $y_N$, für eine Breite von 5 *mm* und eine Dicke von 0·2 *mm*

$$y_N = 1{\cdot}19,$$

für Stanniol I hingegen aus obiger Formel:

$$y_N = 1{\cdot}34.$$

Man sieht also, daß Stanniol I eine größere Festigkeit hat als Stanniol II.

Von den in dieser Mitteilung beschriebenen Materialien kamen die Materialien 2, 4 und 7 zur vergleichenden Untersuchung. Material 8 war nicht in genügend ebenen Plättchen zu erhalten, Material 1 war zu sehr mit knolliger Oberfläche versehen (vgl. Fig. 1, Taf. I). Um andere elektrolytisch abgeschiedene Materialien vergleichsweise zu untersuchen, kam noch eine Kupferabscheidung zur Verwendung, wie sie aus einem kupfercyanidhaltigem Bad bei Überschuß von Alkali und Cyankalium und bei Zusatz von Aluminiumsulfat erhalten wurde unter Bedingungen, wie sie in der III. Mitteilung[1] in Tabelle 4 sub Nr. III angegeben sind. Diese Kupferabscheidungen sind

[1] III. Mitt., Monatsh. f. Chem., *35*, 592 (1914).

oxydulhaltig, stellen aber ziemlich elastische Bleche dar. Es kam die Vorderseite sowie die Rückseite der damals gewonnenen Abscheidung, die wir mit $Cu_V$, beziehungsweise $Cu_R$ bezeichnen wollen, zur Untersuchung. Außerdem haben wir eine als »Fe I« bezeichnete Eisenabscheidung auf ihre Festigkeit geprüft, wie sie bei dem in der VI. Mitteilung,[1] Tabelle III, Nr. I, angegebenen Bedingungen aus einem gemischten $FeSO_4$-$MgCl_2$-haltigem Bad mit 25% Glyzerin erhalten wurde. Eine solche Abscheidung enthält neben zirka 0·6% Mg, kohlenstoffhaltige Verbindungen und Oxyde, weist aber durchaus metallischen Habitus auf. Die Abscheidung stellt ein ebenes Plättchen dar, eignete sich also ganz gut zur vergleichenden Ermittlung der Festigkeit.

Wir lassen also unsere Versuchsresultate folgen:

I. $Cu_V$.

| $z = 0{\cdot}038$ i. M. *mm* | | | | $x = 5$ *mm* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | Interpolationsformel | $y_{kg}$ ber. | $z_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | Interpolationsformel | $y_{kg}$ ber. |
| 5·0 | 2·02 | $y = 0{\cdot}245\,x + 0{\cdot}8$ | 2·03 | 0·038 | 2·02 | $y = 15\sqrt{z} - 0{\cdot}9$ | 2·02 |
| 7·9 | 2·77 | | 2·73 | 0·076 | 3·26 | | 3·24 |
| 10·0 | 3·27 | | 3·25 | 0·114 | 4·19 | | 4·16 |

Für $x = 5{\cdot}0$ und $z = 0{\cdot}2$ *mm* berechnet sich $y_N = \mathbf{5{\cdot}82}$ *kg*.

[1] VI. Mitt., Monatsh. f. Chem., *35*, 1406 (1914).

II. $Cu_R$.

| $z = 0{\cdot}022\ mm$ | | | | $x = 5\ mm$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | Interpolationsformel | $y_{kg}$ ber. | $z_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | Interpolationsformel | $y_{kg}$ ber. |
| 5·0 | 1·51 | $y = 0{\cdot}1\,x + 1{\cdot}0$ | 1·50 | 0·022 | 1·51 | $y = 17\sqrt{z} - 1{\cdot}0$ | 1·51 |
| 5·8 | 1·57 | | 1·58 | 0·044 | 2·49 | | 2·57 |
| 7·8 | 1·70 | | 1·78 | 0·066 | 3·36 | | 3·37 |
| 10·3 | 2·07 | | 2·03 | | | | |
| 10·7 | 2·18 | | 2·07 | | | | |

Für $x = 5{\cdot}0$ und $z = 0{\cdot}2\ mm$ berechnet sich $y_N = \mathbf{6{\cdot}61}\ kg$.

III. »Fe I«.

| $z = 0{\cdot}20\ mm$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$ ..... | 10·9 | 6·7 | 5·0 | $y = 1{\cdot}63\,x - 0{\cdot}4$ |
| $y_{beob.}$ ..... | 1·39 | 0·70 | — | |
| $y_{ber.}$ ..... | 1·38 | 0·69 | 0·42 | |

Für $x = 5{\cdot}0$ und $z = 0{\cdot}20\ mm$ $y_N = \mathbf{0{\cdot}42}$.

IV. Material 2.

| $z = 0{\cdot}32\ mm$ | | | | $x = 5{\cdot}0\ mm$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | Interpolationsformel | $y_{kg}$ ber. | $z_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | Interpolationsformel | $y_{kg}$ ber. |
| 8·0 | 1·80 | $y = 1{\cdot}6\,x + 0{\cdot}5$ | 1·78 | 0·32 | 1·25 | $y = 4{\cdot}57\sqrt{z} - 1{\cdot}3$ | 1·27 |
| 5·0 | 1·25 | | 1·30 | 0·64 | 2·36 | | 2·36 |
| 4·0 | 1·11 | | 1·14 | | | | |

Für $x = 5{\cdot}0$ und $z = 0{\cdot}2$ berechnet sich $y_N = \mathbf{0{\cdot}74}$.

V. Material 7.

| $x = 5 \cdot 0\ mm$ | | | |
|---|---|---|---|
| $z_{mm}$ | $y_{kg}$ beob. | Interpolationsformel | $y_{kg}$ ber. |
| 0·38 | 0·45 | $y = \sqrt{z} . 1 \cdot 9 - 0 \cdot 72$ | 0·45 |
| 0·76 | 0·93 | | 0·93 |

Für $x = 5 \cdot 0$ und $z = 0 \cdot 2\ mm$ berechnet sich $y_N = \mathbf{0 \cdot 13}$.

Wie man sieht, ist das bei gewöhnlichem Druck aus neutraler Ferrosulfatlösung gewonnene Eisen ungemein spröde und wenig fest. Das aus glyzerinhaltigem Bad gewonnene Eisen »Fe I« ist etwa dreimal, das aus neutraler Ferrosulfatlösung unter Wasserstoffdruck von 20 Atm. gewonnene Eisen etwa sechsmal fester.

Immerhin bleibt es unter der Festigkeit des gewalzten Zinns (Stanniol) und zeigt etwa nur den zehnten Teil der Festigkeit von Elektrolytkupfer. Beim Vergleich der beiden untersuchten elektrolytischen Kupferproben fällt auf, daß das auf der Rückseite, also mit niedrigerer Stromdichte, abgeschiedene Material etwas fester ist.

In bezug auf die

### 7. Magnetisierbarkeit

zeigt das unter $H_2$-Druck von 20 Atm. abgeschiedene Eisen gegenüber dem bei gewöhnlichem Druck abgeschiedenen Eisen keine wesentlichen Unterschiede.

Zu unseren vergleichenden Messungen haben wir als Magnetometer ein Spiegelgalvanometer mit Glockenmagnet verwendet. Als Induktions-, beziehungsweise Kompensationsspule dienten zwei Spulen mit 50 *m* Kupferdraht von 1·5 *mm* Dicke, die einen Widerstand von 0·5 Ω hatten. Die beiden Spulen wurden mit einem Strom von 0·5 Ampere beschickt. Die Stücke der zu untersuchenden Materialien wurden nach Tunlichkeit auf gleiche Form und gleiches Volumen gebracht und stets an die gleiche Stelle der Induktionsspule eingeschoben.

Die Galvanometerausschläge sind dann ein Maß der Magnetisierbarkeit. Es wurden beispielsweise gefunden:

| | Galvanometerausschlag bei Verwendung der Größe I der Größe II der Plättchen | | |
|---|---|---|---|
| Material | | *a* | *b* |
| 1 | 15 | 65 | 65 |
| 2 | 13 | — | — |
| 4 | 15 | 60 | 55 |
| 7 | 15 | 50 | 50 |
| Schmiedeeisen | 15 | 75 | 70 |

Man sieht, daß alle untersuchten Materialien aus Elektrolyteisen praktisch die gleiche Magnetisierbarkeit untereinander und gegen Schmiedeeisen zeigen.

Was das

**8. elektromotorische Verhalten**

des unter höheren Wasserstoffdrucken abgeschiedenen Eisens anlangt, so haben wir folgendes beobachtet.

Elektrolytisch abgeschiedenes Eisen zeigt häufig infolge Wasserstoffbeladung sofort nach seiner Herstellung ein unedleres Potential, als dem Gleichgewichtspotential entspricht und erreicht dieses in der 1 n. $FeSO_4$ (unter Wasserstoffabgabe) nach einiger Zeit. Gealtertes Elektrolyteisen (d. h. bei längerem Liegen an der Luft) zeigt gegen 1 n. $FeSO_4$ edlere Potentiale, als dem Gleichgewichtspotential entspricht und erreicht dieses unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff aus der neutralen $FeSO_4$-Lösung nach einiger Zeit. Für ein aus neutraler $FeSO_4$-Lösung erhaltenes Elektrolyteisen, das längere Zeit (zirka zwei Jahre) gealtert war, beobachten R. Kremann und R. Maas[1] sofort nach dem Eintauchen ein Ruhepotential von $-0{\cdot}284$, das nach einstündigem Liegen in 1 n. $FeSO_4$-Lösung auf $-0{\cdot}377$ nach 24stündigem Liegen auf $-0{\cdot}417$ Volt anstieg.

Das unter höherem $H_2$-Druck gewonnene Eisen zeigte sofort nach dem Eintauchen in eine 1 n. $FeSO_4$-Lösung unter

[1] V. Mitt., Monatsh. f. Chemie, *35*, 750 (1914).

Luftabschluß ein Gleichgewichtspotential von $-0{\cdot}417$. Es kann also eine erhebliche Wasserstoffbeladung nicht stattgefunden haben. Etwa zwei Jahre gealterte Proben dieser Materialien zeigen gleichfalls erheblich edlere Potentiale, die beim Liegen in 1 n. $FeSO_4$-Lösung dem Gleichgewichtspotential zustreben. Wie aus den im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnissen zu sehen ist, scheint es jedoch, als ob das unter höherem Wasserstoffdruck abgeschiedene Eisen einmal eine geringere Neigung zur Passivierung zeigen würde, indem niemals so edle Potentiale beim Altern erreicht werden als bei dem bei gewöhnlichem Druck abgeschiedenen Eisen, zum zweiten, als ob auch leichter und rascher das Gleichgewichtspotential sich einstellen würde.

Die zeitliche Änderung des Potentials des gealterten, unter $H_2$-Druck von 20 Atm. abgeschiedenen Elektrolyteisens in $FeSO_4$-Lösung ergab folgendes Resultat:

Material 1.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *a)* Zeit .... | 0 | $1^h\,40^m$ | $4^h\,40^m$ | $21^h\,10^m$ |
| $\varepsilon_h$ .... | $-0{\cdot}339$ | $-0{\cdot}427$ | $-0{\cdot}462$ | $-0{\cdot}472$ |
| *b)* Zeit .... | 0 | $7^h\,15^m$ | $11^h\,15^m$ | $22^h\,45^m$ |
| $\varepsilon_h$ .... | $-0{\cdot}330$ | $-0{\cdot}397$ | $-0{\cdot}417$ | $-0{\cdot}437$ |

Material 2.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *a)* Zeit .... | 0 | $1^h\,40^m$ | $4^h\,40^m$ | |
| | $-0{\cdot}357$ | $-0{\cdot}411$ | $-0{\cdot}442$ | |
| *b)* Zeit .... | 0 | $7^h\,15^m$ | $11^h\,15^m$ | $22^h\,45^m$ |
| | $-0{\cdot}334$ | $-0{\cdot}397$ | $-0{\cdot}427$ | $-0{\cdot}444$ |
| *c)* Zeit .... | 0 | $3^h$ | $5^h$ | $10^h\,30^m$ |
| | $-0{\cdot}387$ | $-0{\cdot}417$ | $-0{\cdot}467$ | $-0{\cdot}470$ |

Material 3.

| | | | |
|---|---|---|---|
| *a)* Zeit .... | 0 | $3^h\,15^m$ | $23^h\,30^m$ |
| | $-0{\cdot}317$ | $-0{\cdot}377$ | $-0{\cdot}407$ |
| *b)* Zeit .... | 0 | $7^h$ | $10^h\,30^m$ |
| | $-0{\cdot}397$ | $-0{\cdot}400$ | $-0{\cdot}407$ |

Diese Beobachtung läßt sich vielleicht in folgender Weise deuten: Für die Gleichgewichtseinstellung des Eisens wirkt der Wasserstoff als Potentialvermittler. Während der Wasserstoff, der bei Abscheidung des Eisens unter gewöhnlichem Druck der Hauptsache nach okkludiert sein, also nur zu geringem Teil im Zustande wahrer fester Lösung sich befinden dürfte, kann er beim Arbeiten unter höheren Drucken der Hauptsache nach mit dem Eisen legiert sein. Im ersten Falle also wird er beim Altern leichter abgegeben werden, erschwert die Passivierung weniger und muß bei der Aktivierung in 1 n. $FeSO_4$-Lösung sich erst aus der wässerigen Lösung bilden.

Im letzteren Falle wird er dann beim Altern schwerer abgegeben, die Passivierung erfolgt schwerer und bei der nachfolgenden Aktivierung in 1 n. $FeSO_4$-Lösung kann der noch vorhandene, weil legierte Wasserstoff als Potentialvermittler in Tätigkeit treten.

## II. Die unter $H_2$-Druck von 25 Atm. elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen.

Zur Herstellung dieser Abscheidungen haben wir gemischte neutrale Ferro-Nickelsulfatbäder verwendet, die in bezug auf $FeSO_4$ 0·7 n., in bezug auf $NiSO_4$ 0·3 n. waren. Nach den früheren Erfahrungen (siehe I. Mitteilung) erhält man bei gewöhnlicher Temperatur aus solchen Bädern Eisen-Nickelabscheidungen, in denen das Verhältnis Ni/Fe zirka 0·12 ist, das innerhalb niedriger Stromdichten ziemlich unabhängig von der angewendeten Stromdichte ist.

Wir haben zwei Versuche bei 25 Atm. $H_2$-Druck mit Stromdichten von 0·25, beziehungsweise 0·75 Amp./$dm^2$ angestellt und die als Material 4, beziehungsweise 5 bezeichneten Abscheidungen erhalten. Im Gegensatz zu den Abscheidungen von reinem Eisen, wie sie unter höheren $H_2$-Drucken erhalten worden waren, erwiesen sich diese Abscheidungen keineswegs als verhältnismäßig feste ebene Platten, sondern waren unregelmäßig, brüchig und zeigten gleichwohl das »Abblättern«. Dieses unterschiedliche Verhalten kann durch zweierlei Ursachen bedingt sein:

*a)* Die Überspannung der Wasserstoffabscheidung wird am reinen abgeschiedenen Eisen weniger herabgesetzt als an der abgeschiedenen Eisen-Nickellegierung, wodurch die Vorteile, die das Arbeiten mit höheren $H_2$-Drucken bei Abscheidung von reinem Eisen mit sich bringt, hier in den Hintergrund treten.

*b)* Die Brüchigkeit und die inneren Spannungen werden bei den elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen weniger durch den Wasserstoffgehalt, als vielmehr superponierend durch die unvollkommene Legierung beider Metalle bedingt, welcher Vorgang gegenüber dem Arbeiten bei gewöhnlichen Drucken durch eine Druckvermehrung von 25 Atm. bei gewöhnlicher Temperatur naturgemäß keine wesentliche Änderung erfährt.

In der Tat zeigt denn auch das Kleingefüge der bei 25 Atm. $H_2$-Druck abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen das gleiche Bild wie das der unter Atmosphärendruck abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen, wie sie in der I. Mitteilung beschrieben wurden. Fig. 19 und 21 zeigt das Kleingefüge der Abscheidung 5 an zwei Stellen ($V = 76$), Fig. 20 im Querschnitt. An der einen der untersuchten Stellen, Fig. 19, scheint die Legierung eine verhältnismäßig gute zu sein. Das Gefüge erinnert an das in Fig. 9 der Taf. II der I. Mitteilung dargestellte, wie es einer bei gewöhnlichem Druck, aber unter sonst gleichen Bedingungen gewonnenen Eisen-Nickelabscheidung entspricht, beziehungsweise an das Gefüge von technischem Nickelstahl, wie es in Fig. 13 und 14 der Taf. III der I. Mitteilung wiedergegeben ist. Die zweite Stelle, Fig. 21, zeigt die durch Abscheidung von Schichten verschiedener Zusammensetzung bei gleichzeitiger unregelmäßiger knolliger Abscheidung bedingte Ringbildung, auf die in der I. und V. Mitteilung ausführlich verwiesen wurde. Diesen zwei Typen von Kleingefüge entsprechen alle übrigen untersuchten Stellen der beiden Materialien. Auch die Ritzhärte ist nahezu die gleiche wie bei den Ni-Fe-Abscheidungen, wie sie aus neutralem Bad ungefähr gleicher Badzusammensetzung erhalten wurden.

Die Härte dieser letzterwähnten Materialien liegt zwischen 21 bis 36 oben definierter Strichbreiteeinheiten. Bei den bei 25 Atm. $H_2$-Druck erhaltenen Abscheidungen 4 und 5 haben wir die folgenden Strichbreiten gefunden:

| Material | Strichbreite i. M. | |
|---|---|---|
| 4 | 33, 30, 29, 31, 32, 27, 33, 31, 27, 34, 32 | 31 i. M. |
| 5 | 30, 30, 29, 36, 33, 32, 36, 33, 27, 28, 31, 30 | 30 i. M. |

Nur in bezug auf das elektromotorische Verhalten der unter höheren $H_2$-Drucken erhaltenen gealterten Eisen-Nickelabscheidungen haben wir ein analoges Verhalten mit dem unter höheren $H_2$-Drucken abgeschiedenen gealterten Eisen beobachtet. Dies ist verständlich, da eben das elektromotorische Verhalten in auswählender Weise, unabhängig von der größeren oder geringeren Legierung, mit der Wasserstoffabscheidung zusammenhängt.

Die elektrolytisch abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen zeigen laut den in der V. Mitteilung niedergelegten Beobachtungen ceteris paribus beim Altern viel höhere Passivität, unedlere Potentiale (bis gegen $+0{\cdot}4$ Volt gegen 1 n. $FeSO_4$-Lösung) und werden in Berührung mit 1 n. $FeSO_4$ viel langsamer passiv als elektrolytisch abgeschiedenes reines Eisen, indem sie nach 24stündigem Liegen in 1 n. $FeSO_4$-Lösung unter Luftabschluß gegen diese noch Werte von $+0{\cdot}2$ Volt zeigen, selten aber Werte bis $-0{\cdot}35$ Volt aufwiesen. Es prägt eben das Nickel, das schwer einstellbare Potentiale aufweist, den Legierungen diese seine Eigentümlichkeit auf. Die damals bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Eisen-Nickellegierungen hatten ungefähr $1^1/_2$ Jahre gealtert. Die von uns bei höheren Wasserstoffdrucken gewonnenen Materialien 4 und 5 haben die doppelte Zeit gealtert. Gleichwohl konnten wir feststellen, wie aus den im folgenden mitgeteilten Daten zu sehen ist, daß die Anfangspotentiale von vornherein im allgemeinen weniger häufig unedler sind, also geringere Passivität zeigen und sich auch rascher dem Gleichgewichtspotential des reinen Eisens, beziehungsweise der potentialbestimmenden Eisen-Nickellegierung (für diese liegen die Werte von $\varepsilon_h$ zwischen $-0{\cdot}33$ bis $-0{\cdot}47$) nähern.

Bei der zeitlichen Verfolgung der Potentiale der abgeschiedenen Materialien gegen 1 n. $FeSO_4$-Lösung in Berührung mit derselben unter Luftabschluß, haben wir folgende Resultate mit verschiedenen Stücken der oben erwähnten Materialien 4 und 5 erhalten:

Material 4.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *a)* Zeit .... | 0 | $4^h$ | $6^h\ 25^m$ | $10^h\ 35^m$ | $20^h\ 10^m$ |
| $\varepsilon_h$ ..... | $+0{\cdot}268$ | $-0{\cdot}267$ | $-0{\cdot}367$ | $-0{\cdot}392$ | $-0{\cdot}473$ |
| *b)* Zeit .... | 0 | | | $11^h\ 15^m$ | $22^h\ 45^m$ |
| $\varepsilon_h$ ..... | $+0{\cdot}268$ | | | $-0{\cdot}375$ | $-0{\cdot}467$ |
| *c)* Zeit .... | 0 | $1^h\ 40^m$ | $11^h\ 35^m$ | $21^h\ 10^m$ | |
| $\varepsilon_h$ ..... | — | $+0{\cdot}341$ | $+0{\cdot}341$ | $+0{\cdot}321$ | |
| *d)* Zeit .... | 0 | $5^h\ 15^m$ | $7^h\ 15^m$ | $11^h\ 15^m$ | $22^h\ 45^m$ |
| $\varepsilon_h$ ..... | $-0{\cdot}347$ | $-0{\cdot}367$ | $-0{\cdot}377$ | $-0{\cdot}379$ | $-0{\cdot}417$ |

Material 5.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *a)* Zeit .... | 0 | $3^h\ 15^h$ | | $24^h$ |
| $\varepsilon_h$ ..... | $-0{\cdot}297$ | $-0{\cdot}387$ | | $-0{\cdot}397$ |
| *b)* Zeit .... | 0 | $5^h$ | $14^h$ | $24^h$ |
| $\varepsilon_h$ ..... | $-0{\cdot}341$ | $-0{\cdot}367$ | $-0{\cdot}377$ | $-0{\cdot}397$ |
| *c)* Zeit .... | 0 | $1^h\ 15^m$ | | $27^h\ 30^m$ |
| | $+0{\cdot}441$ | $+0{\cdot}418$ | | $+0{\cdot}393$ |
| *d)* Zeit .... | 0 | $3^h$ | $7^h$ | $24^h$ |
| $\varepsilon_h$ ..... | $-0{\cdot}337$ | $-0{\cdot}367$ | $-0{\cdot}387$ | $-0{\cdot}397$ |

Die Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens der bei gewöhnlichem und bei höheren $H_2$-Drucken hergestellten Eisen-Nickelabscheidungen ist jedenfalls die gleiche, wie sie oben bei der Besprechung des elektromotorischen Verhaltens des unter höheren $H_2$-Drucken abgeschiedenen Eisens als wahrscheinlich auseinandergesetzt wurde.



Fig. 1

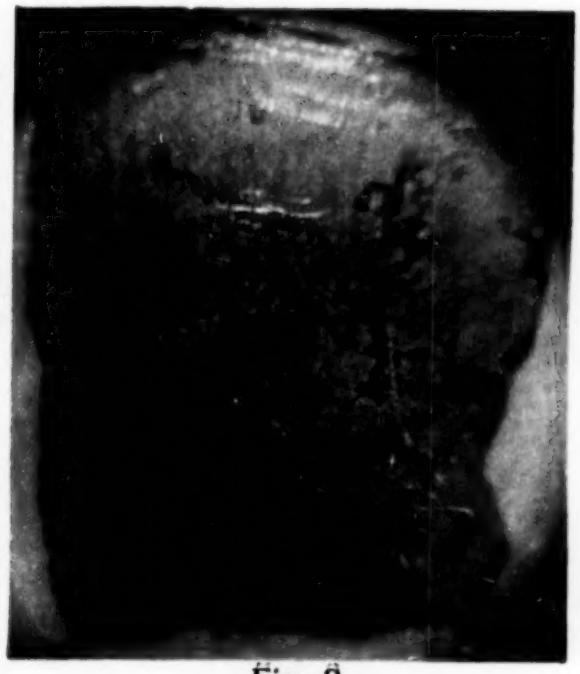


Fig. 2



Fig. 4



Fig. 5

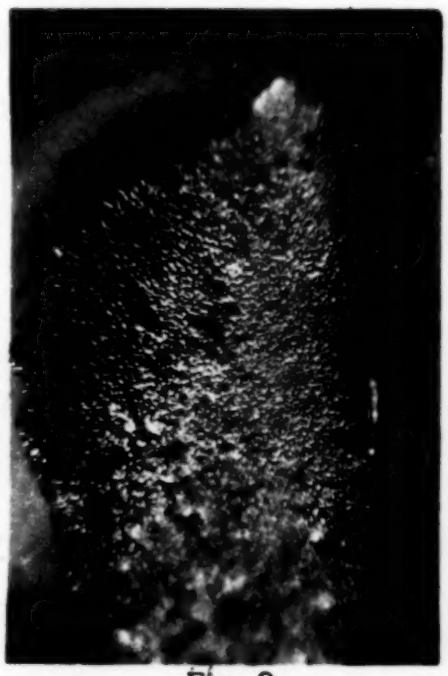


Fig. 3



Fig. 6

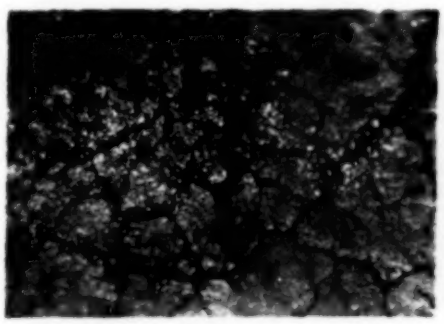


Fig. 7

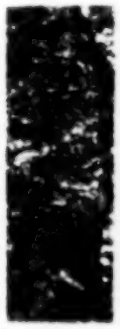


Fig. 8

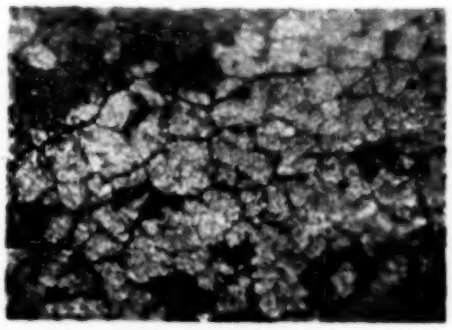


Fig. 9

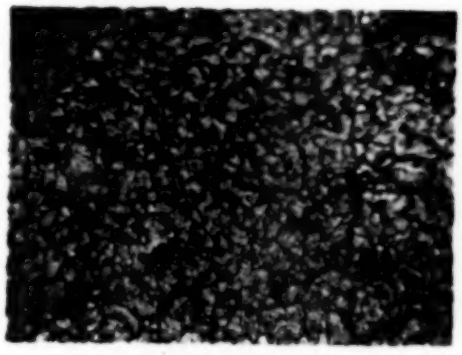


Fig. 10

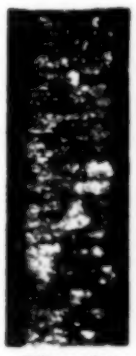


Fig. 11



Fig. 12



Fig. 13



Fig. 14



Fig. 15



Fig. 16



Fig. 17



Fig. 18

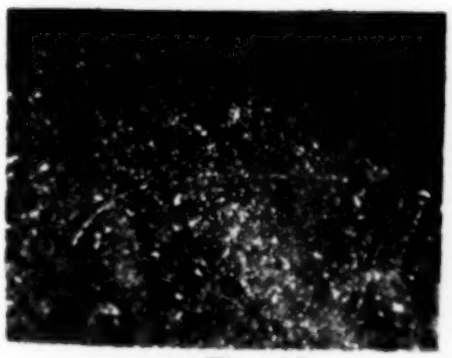


Fig. 19



Fig. 20

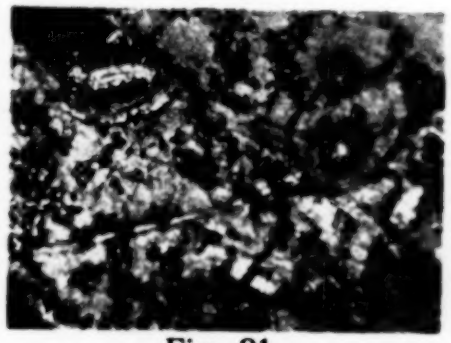


Fig. 21

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

X. Mitteilung

## Die binären Lösungsgleichgewichte von *p*-Toluidin, beziehungsweise Harnstoff und Nitroderivaten des Benzols

Von

Robert Kremann und Bruno Petritschek

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1917)

In Fortsetzung der Beobachtungen, daß von den drei binären Systemen bestimmter Benzolabkömmlinge einerseits, den drei Isomeren (*o*, *m*, *p*) gewisser Disubstitutionsprodukte des Benzols andrerseits häufig in den Systemen mit dem *m*- und *p*-Derivat als Teilkomponenten binäre Verbindungen im festen Zustande als Bodenkörper vorliegen, im System mit dem *o*-Derivat jedoch nur ein einfaches Eutektum, haben wir nunmehr die binären Systeme von *p*-Toluidin, beziehungsweise Harnstoff einerseits, den drei isomeren Dinitrobenzolen, beziehungsweise den drei isomeren Nitrophenolen, sowie von 1, 2, 4-Dinitrotoluol andrerseits untersucht.

Auf Grund der früheren Beobachtungen[1] ergab sich nämlich, daß Anilin mit *m*-Dinitrobenzol, *m*- und *p*-Nitrophenol je eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis gibt, während

[1] Wegen der einschlägigen Literaturangaben siehe die ausführlichen Angaben in der VII. Mitteilung über diesen Gegenstand von R. Kremann und Georg Grasser, Monatsh. f. Chemie, *37*, 723 (1906).

mit *o*- und *p*-Dinitrobenzol, beziehungsweise *o*-Nitrophenol nur einfache Eutektika beobachtet werden.

Ersetzt man in den genannten binären Systemen Anilin-Dinitrobenzole das Anilin durch *p*-Toluidin, so ergibt sich,

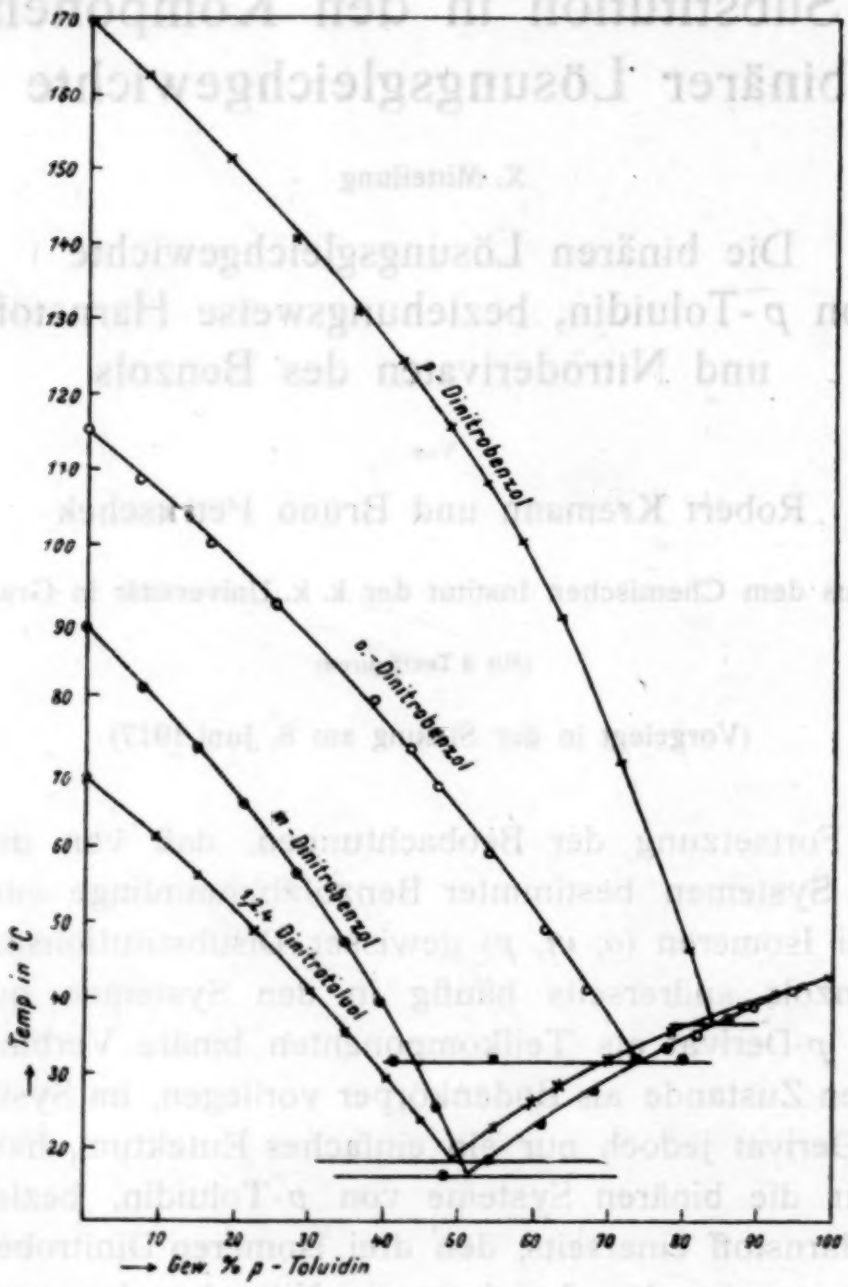



Fig. 1.

wie Fig. 1 es zeigt, daß dieses weder mit einem der drei untersuchten Dinitrobenzole noch mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol eine Verbindung im festen Zustande gibt, sondern in allen vier binären Systemen nur einfache Eutektika vorliegen.

Bereits in der VII. Mitteilung wurde darauf verwiesen, daß beim Anilin gegenüber den genannten Nitrokohlenwasser-

stoffen ein geringer Unterschied der Restaffinitäten vorzuliegen, beziehungsweise sich infolge sterischer Behinderung weniger kräftig betätigen zu können scheint als zwischen Naphtalin und diesen Nitrokohlenwasserstoffen. Einführung einer $CH_3$-Gruppe in der *p*-Stellung in das Anilin scheint also eine weitere Verminderung des Unterschiedes der Restaffinitäten zwischen dem Amin und den Dinitrobenzolen zu bewirken. Diese Verminderung ist aber gewiß verhältnismäßig klein, indem gegenüber den drei isomeren Nitrophenolen sich das

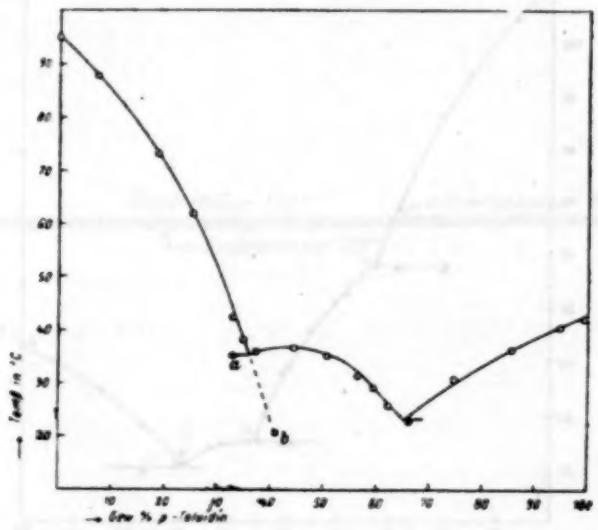


Fig. 2.

*p*-Toluidin ebenso verhält wie Naphtalin, Anilin, beziehungsweise Harnstoff, indem es wie diese drei genannten Stoffe mit dem *m*- und *p*-Nitrophenol Verbindungen liefert, wie es Fig. 2 und 3 zeigt, während *p*-Toluidin nach Versuchen von Pawlowski[1] und Philip[2] mit *o*-Nitrophenol nur ein einfaches Eutektikum liefert. Nur in der Zusammensetzung der Verbindungen liegt ein gewisser Unterschied vor, indem Harnstoff, Anilin und Naphtalin mit *m*- und *p*-Nitrophenol je eine äquimolekulare Verbindung liefern, *p*-Toluidin mit *m*-Nitrophenol gleichfalls eine äquimolekulare Verbindung, mit *p*-Nitrophenol hingegen außer einer äquimolekularen noch eine solche von 2 Molekülen *p*-Nitrophenol und 1 Molekül *p*-Toluidin. Die Existenz einer solchen Verbindung ist deshalb von

[1] Krakauer Akad. Ber., 1893, 379.

[2] Journ. Chem. Soc., *83*, 814 (1903).

Interesse, weil man ihre Bildung nach dem ganzzahligen Valenzschema nicht einfach erklären kann. Für die Bildung äquimolekularer Verbindungen zwischen Phenolen und Amiden kommt man mit der Annahme aus, daß der Stickstoff in den Amiden sich fünfwertig betätigt.[1] Bei Bildung phenolreicherer Verbindungen müßte man an eine Mitwirkung (Lösung) der doppelten Bindungen (beziehungsweise freien Valenzen) im Benzolkern denken oder aber ganz allgemein die Erklärung dieser Verbindungen nach dem Valenzschema

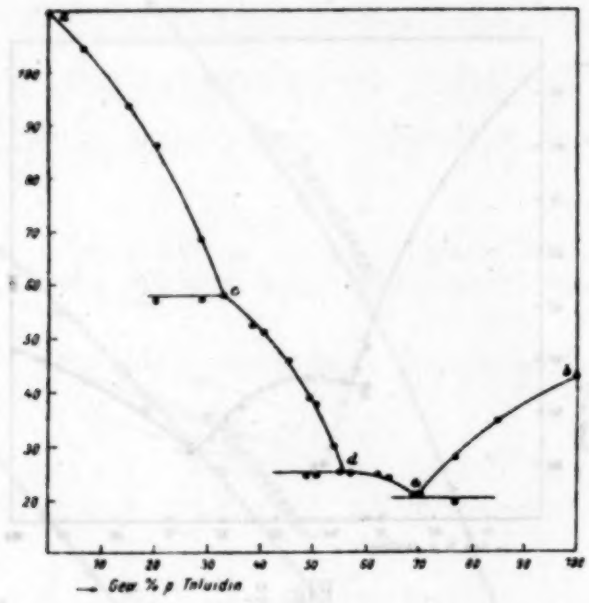



Fig. 3.

verlassen und sich damit zunächst begnügen, die beiden Komponenten solcher Verbindungen mit einer entsprechenden Anzahl von »gelockerten« Valenzelektronen ausgestattet zu sehen, die von jeder der beiden Komponenten des binären Systems elektromagnetische Kraftfelder ausstrahlen. Heften sich nun die Kraftlinien der Valenzelektronen nicht nur an die eigene, sondern auch gegenseitig an die zweite Molekülart, kommt es zur Bildung von Verbindungen beider Stoffe. Den Grad der Bildung der Verbindung (gemessen durch den Dissoziationsgrad) und die molekularen Mengenverhältnisse der Komponenten in den Verbindungen werden durch die Anzahl und Wirkungsrichtung dieser gemeinsamen Kraftlinien bedingt, die ihrerseits neben der Intensität des Kraftfeldes durch eine Reihe

[1] Siehe R. Kremann, Monatsh. f. Chemie, *27*, 91 (1906).

von Umständen geregelt werden, vor allem durch die Atomverteilung im Molekül. Eine solche Wirkung ist ja die oft erwähnte sterische Valenzbehinderung, die der Bildung von Verbindungen entgegenwirkt durch asymmetrische Anhäufung von Atomgruppen im Molekül. Eine weitere Erörterung über diese Frage muß jedoch, wenn sie keinen rein spekulativen Charakter tragen soll, einer späteren Zeit aufgespart werden,

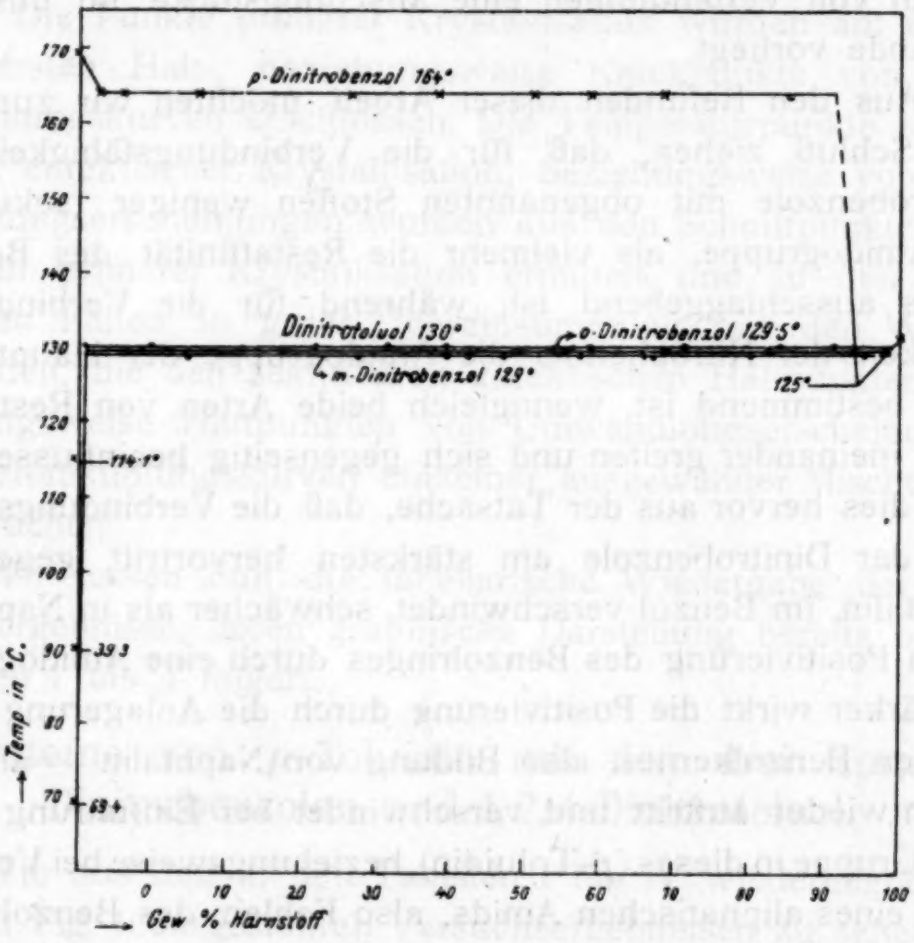



Fig. 4.

wenn ein reichlicheres Versuchsmaterial über diesen Gegenstand zusammengetragen sein wird.

Im Hinblick auf die Verminderung der Neigung zur Bildung von Verbindungen in der Reihe Naphtalin, Anilin, *p*-Toluidin gegenüber den drei isomeren Dinitrobenzolen schien es uns von Interesse, das Verhalten des Harnstoffes, eines Amids ohne Benzolkern, der sich den drei isomeren Nitrophenolen gegenüber ganz analog verhält wie Naphtalin, Anilin und *p*-Toluidin, auch gegenüber den drei isomeren Dinitrobenzolen zu untersuchen. Es ergab sich, wie Fig. 4 es zeigt,

daß in diesen drei Systemen, sowie im System Harnstoff 1, 2, 4-Dinitrotoluol weit ausgedehnte Mischungslücken im flüssigen Zustande vorliegen. Aus der an der höher schmelzenden Komponente reicheren Schicht scheidet sich diese primär ab. Die Bildung von Verbindungen tritt in diesen Systemen nicht ein. Es erinnern diese vier Systeme ganz an das System Harnstoff—*o*-Nitrophenol, wo gleichfalls beim Fehlen von Verbindungen eine Mischungslücke im flüssigen Zustande vorliegt.

Aus den Befunden dieser Arbeit möchten wir zunächst den Schluß ziehen, daß für die Verbindungsfähigkeit der Dinitrobenzole mit obgenannten Stoffen weniger (sekundär) die Amidogruppe, als vielmehr die Restaffinität des Benzolringes ausschlaggebend ist, während für die Verbindungsfähigkeit der Nitrophenole die Amidogruppe der Hauptsache nach bestimmend ist, wenngleich beide Arten von Restaffinitäten ineinander greifen und sich gegenseitig beeinflussen. Es geht djes hervor aus der Tatsache, daß die Verbindungsfähigkeit der Dinitrobenzole am stärksten hervortritt gegenüber Naphtalin, im Benzol verschwindet, schwächer als in Naphtalin durch Positivierung des Benzolringes durch eine Amidogruppe — stärker wirkt die Positivierung durch die Anlagerung eines zweiten Benzolkernes, also Bildung von Naphtalin — also im Anilin wieder auftritt und verschwindet bei Einführung einer $CH_3$-Gruppe in dieses (*p*-Toluidin), beziehungsweise bei Verwendung eines aliphatischen Amids, also Fehlen des Benzolringes (Harnstoff). Harnstoff hat hingegen die Fähigkeit, mit den Nitrophenolen Verbindungen zu liefern, ausgenommen im Falle sterischer Valenzbehinderung bei *o*-Substitution. Ebenso wie Harnstoff verhält sich auch Anilin und *p*-Toluidin. Wenn andrerseits die Nitrophenole (*m* und *p*) mit Naphtalin, in dem also die Amidogruppe fehlt, Verbindungen liefern, so sehen wir das oben erwähnte Ineinandergreifen der beiden Arten von Restaffinitäten sich betätigen. Der wirksame Träger der Restaffinität scheint hier die Nitrogruppe zu sein, in gleicher Weise wie es der Fall ist bei den Systemen Naphtalin—Dinitrobenzole. Denn Naphtalin gegenüber ist der Unterschied der Restaffinitäten der Phenole und auch der Dioxybenzole

nicht groß genug, daß Verbindungen im festen Zustande auftreten, indem Naphtalin weder mit Phenol[1] noch mit den drei isomeren Dioxybenzolen[2] Verbindungen im festen Zustande liefert.

## Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Zustandsdiagramme war die bekannte, in den früheren Mitteilungen genugsam beschriebene. Die Punkte primärer Krystallisation wurden auf Grund der ersten Halt-, beziehungsweise Knickpunkte von Zeitabkühlungskurven erschlossen. Die Temperaturpunkte sekundärer, eutektischer Krystallisation, beziehungsweise von Umwandlungserscheinungen wurden aus den Schnittpunkten der Kurven primärer Krystallisation ermittelt und in den allermeisten Fällen in guter Übereinstimmung mit den Werten gefunden, die den sekundären eutektischen Haltpunkten, beziehungsweise Haltpunkten von Umwandlungserscheinungen der Zeitabkühlungskurven einzelner ausgewählter Mischungen entsprachen.

Wir lassen nun die tabellarische Wiedergabe der Versuchsergebnisse, deren graphische Darstellung bereits in den Figuren 1 bis 4 folgen.

### 1. Systeme von *p*-Toluidin mit den drei isomeren Dinitrobenzolen und 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Wie aus den in den Tabellen I bis IV wiedergegebenen und in Fig. 1 dargestellten Versuchsergebnissen zu sehen ist, liegt in keinem der untersuchten Systeme eine Verbindung vor, sondern nur einfache Eutektika, die folgenden Zusammensetzungen und Gleichgewichtstemperaturen entsprechen:

I. 74 Gewichtsprozente *p*-Toluidin + 26 Gewichtsprozente *o*-Dinitrobenzol und 31·5° C.

II. 51·5 Gewichtsprozente *p*-Toluidin + 48·5 Gewichtsprozente *m*-Dinitrobenzol und 16·0° C.

III. 84 Gewichtsprozente *p*-Toluidin + 16 Gewichtsprozente *p*-Dinitrobenzol und 36·5° C.

IV. 49 Gewichtsprozente *p*-Toluidin + 51 Gewichtsprozente 1, 2, 4-Dinitrotoluol und 18° C.

---

[1] Yamamoto, Journ. of the Coll. Sc. Tokio, *25*, Art. II (1908).

[2] R. Kremann und E. Janetzky, Monatsh. f. Chemie, *33*, 1055 (1912).

Tabelle I.

**System *o*-Dinitrobenzol—*p*-Toluidin.**

| Menge *p*-Toluidin: 5·92 | | | | Menge *o*-Dinitrobenzol: 7·55 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *o*-Dinitrobenzol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *p*-Toludin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 5·92 | 100·0 | 42·5 | 0·00 | 7·55 | 0·0 | 114·8 |
| 0·69 | 6·61 | 89·5 | 38·7 | 0·57 | 8·12 | 7·1 | 108·8 |
| 1·33 | 7·25 | 81·6 | 35·1 [1] | 1·46 | 9·01 | 16·2 | 100·3 |
| 2·04 | 7·96 | 74·3 | — [2] | 2·49 | 10·04 | 24·8 | 92·8 |
| 2·79 | 8·71 | 67·9 | 41·0 | 4·49 | 12·04 | 38·7 | 79·5 [4] |
| 3·74 | 9·66 | 61·3 | 49·0 | 5·69 | 13·24 | 43·0 | 73·5 |
| 5·03 | 10·95 | 54·0 | 58·8 [3] | | | | |
| 6·64 | 12·56 | 47·1 | 68·0 | | | | |

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 31·1.
2 » » » » 31·5.
3 » » » » 31·5.
4 » » » « 31·3.

Tabelle II.

**System *m*-Dinitrobenzol—*p*-Toluidin.**

| Menge *p*-Toluidin: 5·93 | | | | Menge *m*-Dinitrobenzol: 5·22 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *m*-Dinitrobenzol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *p*-Toluidin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 5·93 | 100·0 | 42·5 | 0·00 | 5·22 | 0·0 | 89·0 |
| 0·29 | 6·22 | 95·4 | 41·0 | 0·41 | 5·63 | 7·3 | 81·0 |
| 0·95 | 6·88 | 86·2 | 37·0 | 0·91 | 6·13 | 14·9 | 72·5 |
| 1·72 | 7·65 | 77·5 | 33·3 | 1·40 | 6·62 | 21·1 | 65·5 |
| 2·75 | 8·68 | 68·3 | 27·2 | 2·03 | 7·25 | 28·0 | 56·5 |
| 3·79 | 9·72 | 61·0 | 23·0 | 2·77 | 7·99 | 34·7 | 47·0 |
| 5·00 | 10·93 | 54·2 | 18·0 | 3·40 | 8·62 | 39·4 | 39·0 |
| 6·52 | 12·45 | 47·6 | — [1] | 4·62 | 9·84 | 47·0 | 25·0 |
| | | | | 5·80 | 11·02 | 52·6 | — [2] |
| | | | | 7·10 | 12·32 | 57·6 | — [3] |
| | | | | 8·49 | 13·71 | 61·9 | 23·0 |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16·0.
[2] » » » » 15·8.
[3] » » » » 15·8.

Tabelle III.

**System *p*-Dinitrobenzol—*p*-Toluidin.**

| Menge *p*-Dinitrobenzol: 6·23 | | | | Menge *p*-Toluidin: 6·01 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *p*-Toluidin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *p*-Dinitrobenzol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 6·23 | 0·0 | 169·5 | 0·00 | 6·01 | 100·0 | 42·5 |
| 0·45 | 6·68 | 6·5 | 162·5 | 0·47 | 6·48 | 92·7 | 40·0 |
| 1·39 | 7·62 | 18·3 | 151·0 | 0·83 | 6·84 | 87·8 | — [1] |
| 2·38 | 8·61 | 27·6 | 140·5 | 1·42 | 7·43 | 80·8 | 46·0 [2] |
| 3·50 | 9·73 | 36·0 | 131·0 | 2·41 | 8·42 | 71·3 | 71·0 |
| 4·52 | 10·75 | 42·0 | 124·5 | | | | |
| 5·88 | 12·11 | 48·5 | 115·5 | | | | |
| 7·21 | 13·44 | 53·6 | 107·8 | | | | |
| 8·65 | 14·88 | 58·2 | 100·0 | | | | |
| 10·78 | 17·01 | 63·4 | 90·0 | | | | |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36·5.
[2] » » » » 36·5.

Tabelle IV.

**System 1, 2, 4-Dinitrotoluol — *p*-Toluidin.**

| Menge *p*-Toluidin: 8·43 | | | | Menge 1, 2, 4-Dinitrotoluol: 8·87 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *p*-Toluidin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 8·43 | 100·0 | 42·5 | 0·00 | 8·87 | 0·0 | 69·3 |
| 0·34 | 8·77 | 96·1 | 41·3 | 0·89 | 9·76 | 9·1 | 61·0 |
| 1·13 | 9·56 | 88·2 | 38·8 | 1·56 | 10·43 | 15·0 | 56·2 |
| 2·18 | 10·61 | 79·4 | 35·8 | 2·61 | 11·48 | 22·7 | 48·5 |
| 3·58 | 12·01 | 70·2 | 31·5 | 3·85 | 12·72 | 30·3 | 40·5 |
| 4·81 | 13·24 | 63·7 | 28·0 | 4·75 | 13·62 | 34·9 | 35·8 |
| 5·79 | 14·22 | 59·3 | 24·0 | 6·00 | 14·87 | 40·4 | 29·2 |
| 6·93 | 15·36 | 54·8 | 22·5 [1] | 7·33 | 16·20 | 45·3 | 23·5 |
| | | | | 9·08 | 17·95 | 50·6 | — [2] |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 17·8.
[2] » » » » 18·0.

## 2. System *p*-Toluidin mit den drei isomeren Nitrophenolen.

Im System *o*-Nitrophenol—*p*-Toluidin liegt nach Pawlewski (Krakauer Akad. Ber., 1893, 379) sowie nach neueren Versuchen von Philip (Journ. Chem. Soc., *83*, 814, 1903) keine Verbindung vor, sondern ein einfaches Eutektikum, das nach Pawlewski bei 46·5 Molekularprozenten Toluidin und 19·5° nach Philip bei 15·6° und 51 Molekularprozenten Toluidin liegt.

Wie aus den in Tabelle V wiedergegebenen und in Fig. 2 dargestellten Versuchsresultaten ersichtlich ist, gibt *m*-Nitrophenol und *p*-Toluidin eine Verbindung mit einem homogenen maximalen Schmelzpunkte von 36·5°. Das Maximum der Schmelzlinie, das der Verbindung als Bodenkörper entspricht, liegt bei einem Gehalt von rund 44% Toluidin.

Da einer äquimolekularen Verbindung beider Stoffe ein Gehalt von 43·5% *p*-Toluidin entspricht, dürfen wir diese Verbindung beider Stoffe als eine äquimolekulare ansprechen. Ihr Eutektikum mit *m*-Nitrophenol liegt bei 36 Gewichtsprozenten *p*-Toluidin und bei 35°, ihr Eutektikum mit *p*-Toluidin bei 65% *p*-Toluidin und 23°. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, läßt sich die Schmelzlinie von *m*-Nitrophenol auch unterhalb des Eutektikums bei 35° als instabile Schmelzlinie (gestrichelte Linie *a b*) realisieren.

Im System *p*-Nitrophenol—*p*-Toluidin liegen außer den Schmelzlinien von *p*-Nitrophenol *a c* und von *p*-Toluidin *b e* die Schmelzlinien zweier neuer Bodenkörper vor: *c d* und *d e*, wie die graphische Darstellung der Versuchsresultate der Tabelle VI in Fig. 3 es zeigt. Diese Bodenkörper entsprechen zwei Verbindungen beider Komponenten, die sich durch Umwandlungspunkte bei 33% *p*-Toluidin und 58°, beziehungsweise bei 56% *p*-Toluidin und 24·5° C. auszeichnen.

Da der Zusammensetzung einer Verbindung 1 Nitrophenol-2 *p*-Toluidin ein Gehalt von 60·6% *p*-Toluidin entspricht, welche Zusammensetzung bereits am absteigenden Ast der Kurve *d e* liegt, ist diese Zusammensetzung für die längs *d e* als Bodenkörper vorliegende Verbindung ausgeschlossen.

Tabelle V.

**System *m*-Nitrophenol — *p*-Toluidin.**

| Menge *m*-Nitrophenol: 6·15 | | | |
|---|---|---|---|
| Zusatz von *p*-Toluidin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 6·15 | 0·0 | 94·8 |
| 0·48 | 6·63 | 7·2 | 88·4 |
| 1·41 | 7·56 | 18·7 | 73·7 |
| 2·13 | 8·28 | 25·7 | 62·5 |
| 3·33 | 9·48 | 35·1 | 38·0 |
| 4·25 | 10·40 | 40·9 | 20·5 [1] bzw. 36·0 [2] |
| 5·26 | 11·41 | 46·1 | 36·5 |
| 6·35 | 12·50 | 50·8 | 35·0 |
| 7·55 | 13·70 | 55·1 | 32·2 |
| 8·84 | 14·99 | 59·0 | 29·2 |
| 10·28 | 16·43 | 62·6 | 26·5 |

[1] Instabil mit Nitrophenol als Bodenkörper.

[2] Stabil mit der Verbindung 1 *m*-Nitrophenol. 1 *p*-Toluidin als Bodenkörper.

[3] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 34·9.

[4] » » » » 23·0.

| Menge *m*-Nitrophenol: 4·00 | | | |
|---|---|---|---|
| Zusatz von *p*-Toluidin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 2·00 | 6·00 | 33·3 | 42·5 [3] |
| 2·48 | 6·48 | 38·2 | 36·0 |
| 3·27 | 7·27 | 45·0 | 36·5 |
| 4·07 | 8·07 | 50·4 | 35·7 |
| 5·20 | 9·20 | 56·5 | 32·0 |

| Menge *p*-Toluidin: 6·03 | | | |
|---|---|---|---|
| Zusatz von *m*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 6·03 | 100·0 | 42·5 |
| 0·35 | 6·38 | 94·6 | 40·5 |
| 0·99 | 7·02 | 85·9 | 36·5 |
| 1·99 | 8·02 | 75·2 | 30·0 |
| 3·10 | 9·13 | 66·0 | — |
| 3·94 | 9·97 | 60·4 | 29·0 [4] |

Tabelle VI.

**System *p*-Nitrophenol—*p*-Toluidin.**

| Menge *p*-Nitrophenol: 6·34 | | | | Menge *p*-Toluidin: 6·75 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *p*-Toluidin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *p*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente *p*-Toluidin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 6·34 | 0·0 | 111·4 | 0 00 | 6·75 | 100·0 | 42·5 |
| 0·43 | 6·77 | 6·4 | 104·5 | 1·21 | 7·96 | 84·8 | 34·5 |
| 1·08 | 7·42 | 14·6 | 93·8 | 1·99 | 8·74 | 77·2 | 28·6 |
| 1·65 | 7·99 | 20·6 | 86·0 [1] | 3·04 | 9·79 | 69·0 | — [3] |
| 2·57 | 8·91 | 28·9 | 68·0 [1] | 4·09 | 10·84 | 62·3 | 24·5 |
| 3·16 | 9·50 | 33·3 | 58·0 [1] | 5·38 | 12·13 | 55·6 | 25·0 |
| 4·06 | 10·40 | 39·0 | 32·5 | 6·89 | 13·64 | 49·5 | 38·7 [2] |
| 5·10 | 11·44 | 44·6 | 46·0 | | | | |
| 6·15 | 12·49 | 49·2 | 39·0 | | | | |
| 7·38 | 13·72 | 53·8 | 30·0 | | | | |
| Menge *p*-Nitrophenol: 3·02 | | | | | | | |
| 2·04 | 5·06 | 40·3 | 51·0 | | | | |
| 3·04 | 6·06 | 50·2 | 38·0 [2] | | | | |
| 4·00 | 7·02 | 57·0 | 25·0 | | | | |
| 5·40 | 8·42 | 64·2 | 24·2 | | | | |
| 6·88 | 9·90 | 69·5 | — [4] | | | | |
| 10·05 | 13·07 | 76·9 | 28·0 [5] | | | | |

[1] Sekundäre Krystallisation bei 57·7.
[2] » » » 24·5.
[3] » » » 20·0.
[4] » » » 19·8.
[5] » » » 19·5.

Die nächst toluidinärmere Verbindung einfacher Zusammensetzung ist die äquimolekulare mit einem Gehalt von 43·5% *p*-Toluidin. Wir möchten diese Verbindung demgemäß als Bodenkörper längs *d e* ansprechen, die also beim Schmelzen die höher schmelzende, nächst nitrophenolreichere Verbindung abscheidet und primär nur bei einem größeren Überschuß an *p*-Toluidin unterhalb 24·5° krystallisiert. Ihr Eutektikum mit *p*-Toluidin liegt bei 70 Gewichtsprozenten *p*-Toluidin und bei 20° C.

Was die nächst nitrophenolreichere Verbindung anlangt, die längs *c d* als Bodenkörper vorliegt, so dürfte sie der Zusammensetzung 2-Nitrophenol. *p*-Toluidin entsprechen. Einer solchen Verbindung entspricht eine Zusammensetzung von 27·8% Toluidin. Auch diese Verbindung schmilzt nicht unzersetzt, sondern scheidet primär *p*-Nitrophenol ab. Erst unterhalb 58°, bei einem entsprechenden Überschuß an *p*-Toluidin, scheidet sie sich primär ab.

### 3. Systeme Harnstoff mit den drei isomeren Dinitrobenzolen, beziehungsweise 1, 2, 4 - Dinitrotoluol.

Wie sich aus den in den Tabellen VII bis X niedergelegten und in Fig. 4 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zeigt, sind die Komponenten der genannten vier Systeme nur zu geringen Bruchteilen im flüssigen Zustande mischbar und es scheidet sich aus der an der höher schmelzenden Komponente reicheren Schichte jeweils die höher schmelzende Komponente primär aus.

Es reichen die Mischungslücken über die folgenden Konzentrationsintervalle und nachfolgende Temperaturen stellen die Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig im Bereich der Mischungslücke dar.

## Tabelle VII.

### System *o*-Dinitrobenzol—Harnstoff.

Menge Harnstoff: 5·55

| Zusatz von *o*-Dinitrobenzol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Harnstoff | Temperatur der primären Krystallisation | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 5·55 | 100·0 | 131·5 | — |
| 0·30 | 5·85 | 94·9 | 129·5 | Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff |
| 1·40 | 6·95 | 79·8 | 129·3 | |
| 2·77 | 8·32 | 66·7 | 129·4 | |
| 4·22 | 9·77 | 56·8 | 129·5 | |
| 6·32 | 11·87 | 46·8 | 129·5 | |
| 8·46 | 14·01 | 39·6 | 129·5 | |
| 11·00 | 16·55 | 33·5 | 129·5 | |

Menge *o*-Dinitrobenzol: 7·28

| Zusatz von Harnstoff | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Harnstoff | Temperatur der primären Krystallisation | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| 0·00 | 7·28 | 0·0 | 114·8 | — |
| 0·21 | 7·49 | 2·8 | 129·5 | Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff. Eutektische Krystallisationen bei 114·1° |
| 1·23 | 8·51 | 14·5 | 129·3 | |
| 2·75 | 10·03 | 27·4 | 129·0 | |
| 5·23 | 12·51 | 41·8 | 129·5 | |

## Tabelle VIII.

## System *m*-Dinitrobenzol—Harnstoff.

| Menge Harnstoff: 6·82 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *m*-Dinitrobenzol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Harnstoff | Temperatur der primären Krystallisation | Bemerkungen |
| 0·00 | 6·82 | 100·0 | 131·5 | Homogene Schmelze |
| 0·18 | 6·93 | 98·5 | 129·0 | |
| 0·39 | 7·21 | 94·6 | 128·8 | Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff |
| 1·46 | 8·28 | 82·4 | 128·7 | |
| 3·20 | 10·02 | 68·0 | 128·8 | |
| 5·67 | 12·49 | 54·6 | 128·9 | |
| 7·26 | 14·08 | 48·5 | 129·0 | |

| Menge *m*-Dinitrobenzol: 5·05 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zusatz von Harnstoff | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Harnstoff | Temperatur der primären Krystallisation | Bemerkungen |
| 0·00 | 5·05 | 0·0 | 89·0 | Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff. Eutektische Krystallisation bei 88·8° |
| 0·15 | 5·20 | 2·9 | 129·0 | |
| 1·15 | 6·20 | 18·6 | 129·0 | |
| 4·80 | 9·85 | 49·2 | 129·0 | |

## Tabelle IX.

### System *p*-Dinitrobenzol—Harnstoff.

| Menge *p*-Dinitrobenzol: 6·65 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zusatz von Harnstoff | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Harnstoff | Temperatur der primären Krystallisation | Bemerkungen |
| 0·00 | 0·00 | 0·0 | 169·5 | |
| 0·44 | 7·09 | 6·2 | 164·3 | Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von *p*-Dinitrobenzol. Eutektische Krystallisation bei 125° |
| 2·08 | 8·73 | 23·8 | 163·8 | |
| 4·15 | 10·80 | 38·4 | 163·0 | |
| 6·93 | 13·58 | 51·0 | 163·0 | |
| 9·33 | 15·98 | 58·4 | 163·0 | |

| Menge *p*-Dinitrobenzol: 5·94 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zusatz von Harnstoff | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Harnstoff | Temperatur der primären Krystallisation | Bemerkungen |
| 0·18 | 6·12 | 2·9 | 164·5 | Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von *p*-Dinitrobenzol |
| 1·11 | 7·05 | 15·7 | 164·5 | |
| 2·12 | 8·06 | 26·6 | 164·0 | |

| Menge Harnstoff: 6·15 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *p*-Dinitrobenzol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Harnstoff | Temperatur der primären Krystallisation | Bemerkungen |
| 0·00 | 6·15 | 100·0 | 131·3 | |
| 0·13 | 6·28 | 97·9 | 129·5 | Homogene Schmelze |
| 0·42 | 6·57 | 93·6 | 129·5 | |
| 1·08 | 7·23 | 85·0 | 163·0 | Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von *p*-Dinitrobenzol. Eutektische Krystallisation bei 125° |
| 2·88 | 9·03 | 68·1 | 164·0 | |

## Tabelle X.

### System 1, 2, 4-Dinitrotoluol—Harnstoff.

| Menge Harnstoff: 5·46 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zusatz von Dinitrotoluol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Harnstoff | Temperatur der primären Krystallisation | Bemerkungen |
| 0·00 | 5·46 | 100·0 | 131·3 | Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff |
| 0·54 | 6·00 | 91·0 | 130·1 | |
| 1·08 | 6·54 | 83·5 | 130·0 | |
| 2·25 | 7·71 | 70·8 | 130·0 | |
| 3·91 | 9·37 | 58·3 | 129·9 | |
| 4·39 | 9·85 | 55·5 | 129·8 | |
| 8·54 | 14·00 | 39·0 | 129·7 | |
| 11·96 | 17·42 | 31·3 | 129·6 | |

| Menge Dinitrotoluol: 6·38 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zusatz von Harnstoff | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Harnstoff | Temperatur der primären Krystallisation | Bemerkungen |
| 0·00 | 6·38 | 0·0 | 69·5 | |
| 0·07 | 6·45 | 1·1 | — | Eutektische Krystallisation bei 69·4° |
| 0·69 | 7·07 | 9·8 | 130·2 | Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff |
| 1·77 | 8·15 | 21·7 | 130·1 | |

Es reicht im System:

*p*-Toluidin—*o*-Dinitrobenzol die Mischungslücke von 1 bis 98·5% Harnstoff, innerhalb derer sich primär Harnstoff bei 129·5° abscheidet;

*p*-Toluidin—*m*-Dinitrobenzol die Mischungslücke von 1 bis 98·0% Harnstoff, innerhalb derer sich primär Harnstoff bei 129·0° abscheidet;

*p*-Toluidin—*p*-Dinitrobenzol die Mischungslücke von 3 bis 91·0% Harnstoff, innerhalb derer sich primär Harnstoff bei 164·0° abscheidet;

*p*-Toluidin—1, 2, 4-Dinitrotoluol die Mischungslücke von 1 bis 99% Harnstoff, innerhalb derer sich primär Harnstoff bei 130·0° abscheidet.

Das Eutektikum liegt bei den Systemen Harnstoff—*o*-Dinitrobenzol, beziehungsweise *m*-Dinitrobenzol, beziehungsweise 1, 2, 4-Dinitrotoluol ganz nahe bei den reinen Nitrokörpern, und zwar bei 114·1, 89·3, beziehungsweise 69·4°, beim System *p*-Dinitrobenzol—Harnstoff bei zirka 94% Harnstoff und 125°.

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XI. Mitteilung

## Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Phenol, beziehungsweise den drei isomeren Nitrophenolen einerseits, den drei isomeren Phenylendiaminen andererseits

Von

Robert Kremann und Bruno Petritschek

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität in Graz

(Mit 12 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1917)

Die Lösungsgleichgewichte der zwölf binären Systeme, wie sie sich aus den im Titel genannten Stoffen aufbauen lassen, stellen ziemlich die interessantesten der bisher untersuchten Systeme dieser Mitteilungsfolge dar. Während in letzteren im Falle des Vorliegens einer Verbindung im festen Zustande fast immer nur eine Verbindung der beiden Komponenten des binären Systems als neuer Bodenkörper auftritt und diese Verbindung in der Regel sich aus je einem Molekül der beiden Komponenten zusammensetzt, beobachtet man in den in vorliegender Mitteilung behandelten Systemen die allergrößte Mannigfaltigkeit sowohl in bezug auf die Zahl als auch die Zusammensetzung der neu auftretenden Bodenkörper. Diese Beobachtungen möchten wir daher als wertvolle Bausteine für die Valenzauffassung im Sinne der Darlegungen in früheren Mitteilungen auffassen. Der Vorgang der Bildung von

Verbindungen zweier Komponenten läßt sich nach zwei Seiten hin charakterisieren:

1. In bezug auf die Anzahl der Verbindungen, welche zwei Teilstoffe je nach ihrem Verhältnis im Schmelzfluß im festen Zustande bilden;

2. in bezug auf das molekulare Verhältnis, in dem beide Teilstoffe in ihren Verbindungen vertreten sind.

Das molekulare Verhältnis der Teilstoffe in ihren Verbindungen wird bestimmt durch den Wert der Restvalenzen der beiden Teilstoffe, d. h. dem Verhältnis der Anzahl gelockerter Valenzelektronen, die an den einzelnen Teilstoffen vorhanden sind, beziehungsweise der durch diese bedingten Kraftfeldzentren. Bei annähernd gleicher Anzahl solcher Kraftfeldzentren auf beiden Teilstoffen wird in der flüssigen Mischung jeweils die äquimolekulare Verbindung mit ihrer Konzentration vorherrschen, also im festen Zustande zur Abscheidung gelangen. Ist hingegen die Restvalenz der einen Komponente, also die Anzahl der Valenzkraftfelder auf ihr wesentlich größer, als es in bezug auf die zweite Komponente der Fall ist, so wird sich in den flüssigen Mischungen eine an Molekülen der zweiten Komponente reichere Verbindung in maximaler Konzentration bilden, also zur Abscheidung im festen Zustande kommen.

Diese Erwägungen gelten alle unter der Voraussetzung genügend großer totaler Affinität der Komponenten zueinander. Wir dürfen uns nämlich nicht vorstellen, daß in der flüssigen Schmelze restlos sich ein Gleichgewicht zwischen der betreffenden im festen Zustande isolierten Verbindung und ihren Komponenten einstellt, die Verbindung also direkt in ihre Komponenten zerfällt. Ganz im Gegenteil werden allgemein diese Verbindungen je nach der Zusammensetzung der Schmelze über andere Verbindungen, die an der ersten oder der zweiten Komponente reicher sind, je nachdem die erste oder die zweite Komponente im Schmelzfluß überwiegt, in die reinen Komponenten zerfallen.

Ob nun in einem binären System nur eine oder mehrere dieser Verbindungen im festen Zustande zur Abscheidung kommen, ist eine Frage des Konzentrationsbetrages der ein-

zelnen Verbindungen und dieser ist letzten Endes eine Frage der Affinität der beiden Komponenten. Während wir unter Restvalenz, wie Valenz überhaupt, eine Qualitätsgröße zu verstehen haben, hat die totale Affinität die Bedeutung einer Quantitätsgröße: der Intensität der gegenseitigen Kraftlinien eines elektromagnetischen Kraftfeldes, hervorgerufen durch die Betätigung der gelockerten Valenzelektronen, die die einzelnen Moleküle der Teilkomponenten ausstrahlen. Ist die Intensität derselben für ein bestimmtes Verhältnis der beiden Teilstoffe, das eben durch das Verhältnis der Anzahl der Valenzkraftfelder derselben bestimmt ist, eine genügend große, so wird in den Schmelzen beider Stoffe der allerverschiedensten Zusammensetzung stets die Konzentration der Verbindung dieser Zusammensetzung in hohem Maße überwiegen gegenüber den Konzentrationen der Verbindungen der übrigen Zusammensetzungen, weil eben die Moleküle des im Überschuß vorhandenen Teilstoffes mehr oder minder vollkommen unter Bildung von Molekülen der bestimmten Verbindung gebunden werden. Es verbleiben also nur wenig freie Moleküle dieser Komponente, die mit den Molekülen der im Überschuß vorhandenen Komponente zu Verbindungen anderer Zusammensetzung zusammentreten können. Da die Konzentration dieser letztgenannten Verbindungen im Verhältnis zu der der erstgenannten Verbindung nur klein ist, wird sich nur diese (neben den reinen Komponenten, wenn diese in entsprechend starkem Überschuß vorhanden sind) im festen Zustande abscheiden.

Mit sinkender Intensität der einzelnen Valenzkraftfelder — mit steigender Zahl derselben auf einem Molekül dürfte die Intensität der einzelnen Valenzkraftfelder für sich betrachtet abnehmen — verbleibt in der Schmelze von der im Unterschuß vorhandenen Komponente ein steigender Anteil dieser Komponente zunächst ungebunden durch die im Überschuß vorhandene Komponente nach Art der bestimmt zusammengesetzt angenommenen Verbindung. Es kann sich hiermit jeweils eine an der überschüssigen Komponente reichere Verbindung mit höheren Konzentrationsbeträgen bilden, so daß also je nach der Konzentration der Schmelze infolge der

Massenwirkung die an der einen oder anderen Komponente reichere Verbindung mit ihrer Konzentration superponieren und zur Abscheidung kommen kann. In diesen Fällen wird also die Zusammensetzung der jeweils abgeschiedenen Verbindung eine Funktion der Zusammensetzung der Schmelze. Wir dürfen also im Sinne dieser Ausführungen sagen: Ist die in obigem Sinne definierte totale Affinität groß, was im allgemeinen bei erheblich großer Heteropolarität der Komponenten der Fall sein wird, wird man im Zustandsdiagramm in der Regel nur das Auftreten einer Verbindung bestimmter Zusammensetzung beobachten. Bei Verminderung der gegenseitigen totalen Affinität, die im Sinne der Darlegungen in den früheren Mitteilungen auch durch räumliche Behinderung bedingt sein kann,[1] wird die Möglichkeit des Auftretens mehrerer Verbindungen gegeben sein, die letzten Endes ganz verschwinden können, wenn die Konzentration dieser Verbindungen in der Schmelze genügend weit unterhalb der Konzentration der Teilkomponenten bleibt.

Im Sinne dieser Darlegungen haben wir nun die Versuchsergebnisse bei der Aufnahme der zwölf Zustandsdiagramme von Phenol, beziehungsweise den drei isomeren Nitrophenolen einerseits, den drei isomeren Phenylendiaminen andererseits aufgefaßt. Von den Systemen Phenol einerseits, den drei isomeren Phenylendiaminen andererseits liegen die Verhältnisse beim System Phenol—*p*-Phenylendiamin am einfachsten.

Aus dem in Fig. 1 dargestellten Zustandsdiagramm geht die ausschließliche Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung von 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül *p*-Phenylendiamin hervor.

Die Existenz einer Verbindung dieser Zusammensetzung läßt sich schon nach dem einfachen ganzzahligen Valenz-

---

[1] Möglicherweise führt sich diese räumliche Valenzbehinderung zurück auf die Tatsache, daß zwei auf einem Molekül befindliche Kraftfelder sich gegenseitig schwächen und dies um so mehr, je näher sie bei einander liegen. So würde sich, wenn man bei gewissen Disubstitutionsprodukten des Benzols an den Substituenten die Kraftfeldzentren annimmt, die cet. par. geringste Totalaffinität bei den *o*-Substitutionsprodukten gegenüber den *m*- und *p*-Substitutionsprodukten erklären.

schema übersehen. Phenole geben mit Monaminen in der Regel äquimolekulare Verbindungen.[1] Wenn wir im Phenol ein Valenzkraftfeld, in den Amiden den Sitz des Valenzkraftfeldes am Stickstoff annehmen, so ist es verständlich und

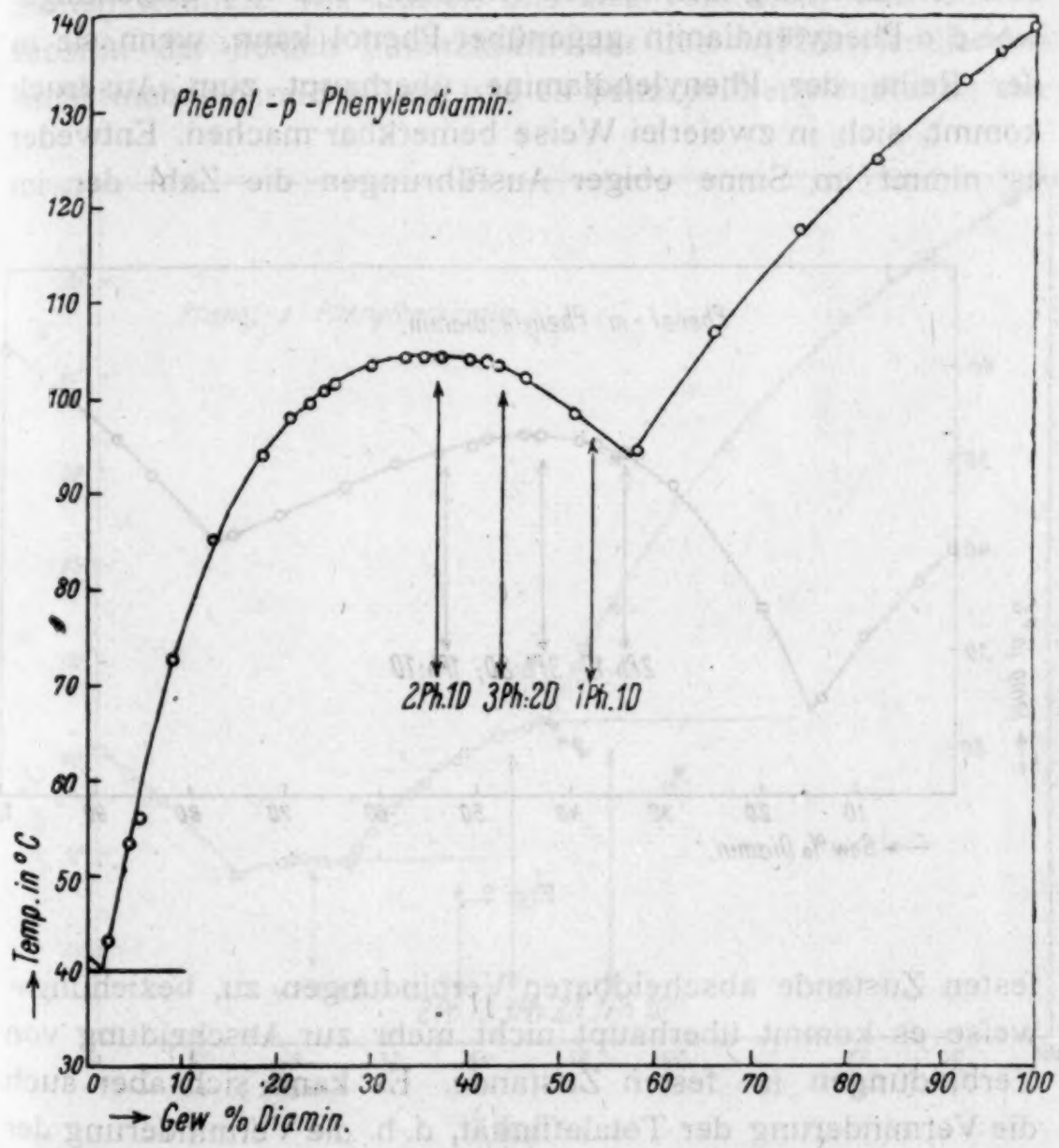



Fig. 1.

naturgemäß, daß 1 Molekül Phenylendiamin 2 Moleküle Phenol zu binden vermag, ebenso wie z. B. Harnstoff[2] und symmetrischer Dimethylharnstoff[3] je 2 Moleküle Phenol zu binden

---

[1] Kremann, Monatsh. f. Chemie, *27*, 91 (1906); cf. Philip, Journ. Chem. Soc., *83*, 828 (1903).

[2] R. Kremann, ibid., *28*, 1125 (1907).

[3] R. Kremann, ibid., *31*, 843 (1910).

vermögen. Auf Grund früherer Untersuchungen hat sich ergeben, daß von den drei isomeren Benzoldisubstitutionsprodukten die Neigung zur Bildung von Verbindungen, also die Totalaffinität gegen eine zweite Komponente in der Reihe *p*, *m*, *o* abnimmt. Die Verminderung der totalen Affinität beim *m*-, beziehungsweise *o*-Phenylendiamin gegenüber Phenol kann, wenn sie in der Reihe der Phenylendiamine überhaupt zum Ausdruck kommt, sich in zweierlei Weise bemerkbar machen. Entweder es nimmt im Sinne obiger Ausführungen die Zahl der im

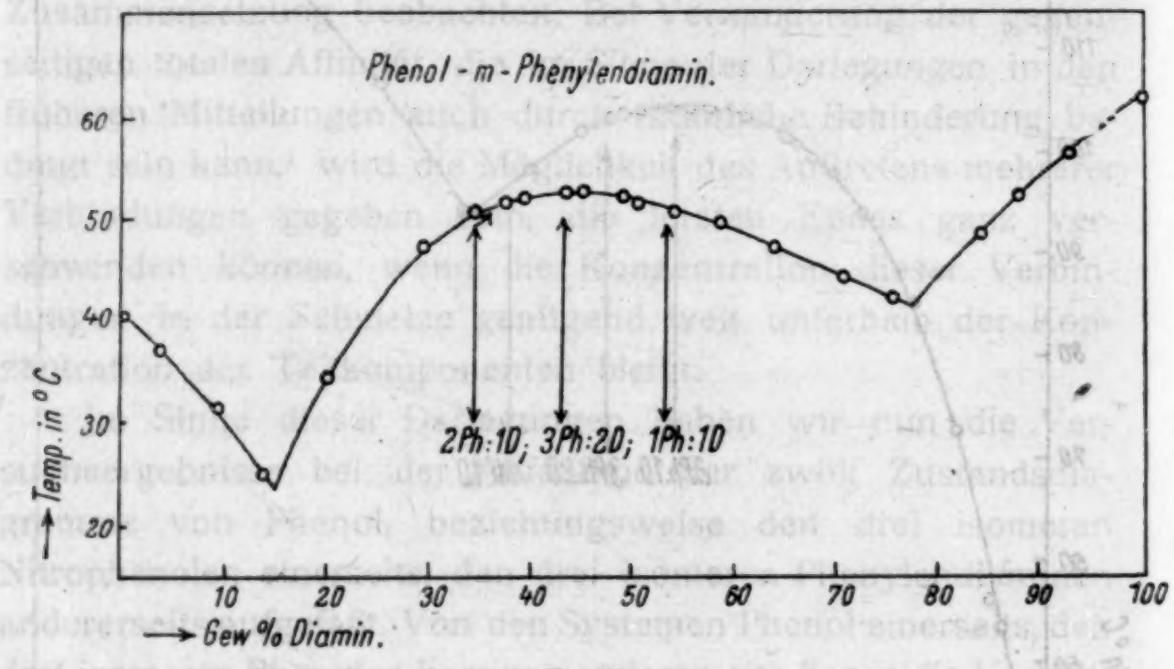



Fig. 2.

festen Zustande abscheidbaren Verbindungen zu, beziehungsweise es kommt überhaupt nicht mehr zur Abscheidung von Verbindungen im festen Zustande. Es kann sich aber auch die Verminderung der Totalaffinität, d. h. die Verminderung der Summe der Intensitäten der beiden Kraftfelder des Phenylendiamins durch Näherung der beiden Amidogruppen in der *m*-, beziehungsweise *o*-Verbindung dahin äußern, daß die Totalaffinität zwar noch groß genug ist, daß im gesamten Konzentrationsgebiet außer den Komponenten sich gleichfalls zwar nur eine Verbindung abscheidet, aber zu klein, daß es zur Bindung einer Verbindung von 2 Molekülen Phenol durch 1 Molekül Diamin kommt, sondern zur Abscheidung einer phenolärmeren Verbindung. In der Tat haben wir denn auch, wie das Zustands-

diagramm in Fig. 2 es zeigt, im System Phenol—*m*-Phenylendiamin eine Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von 52° der Zusammensetzung von 2 Molekülen Diamin und 3 Molekülen Phenol als der alleinig vorliegenden feststellen können. Wir dürfen uns also vorstellen, daß die Intensität der beiden Valenzkraftfelder des *m*-Phenylendiamins nicht mehr ausreicht, um, wie es beim *p*-Phenylendiamin der

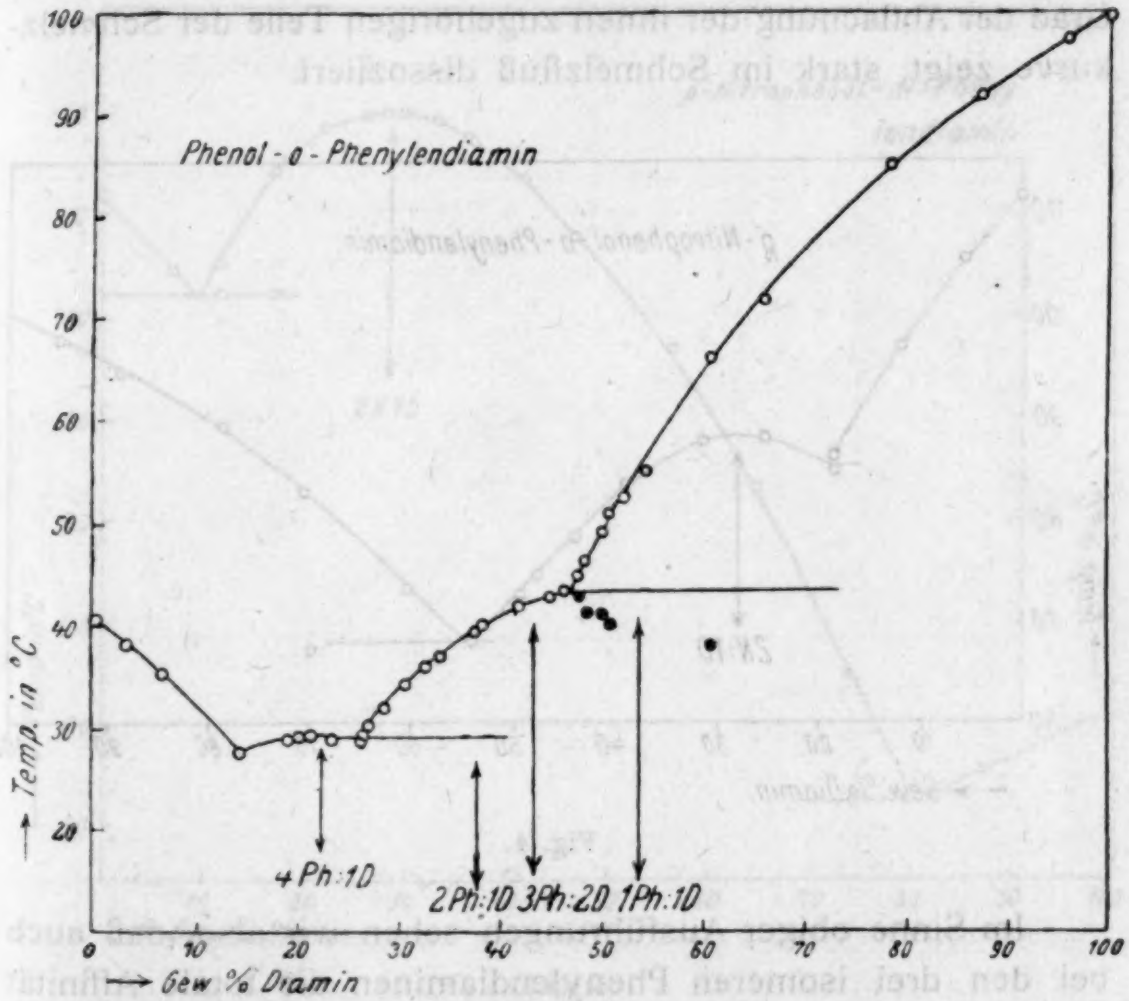



Fig. 3.

Fall ist, 2 Moleküle Phenol in solchen Konzentrationsbeträgen zu binden, daß es zur Abscheidung dieser Verbindung im festen Zustande kommt. Das *m*-Phenylendiamin vermag nur mehr $1^1/_2$ Moleküle, d. h. also 2 Moleküle *m*-Phenylendiamin, demnach 3 Moleküle Phenol zu binden. Diese Verbindung bildet sich aber mit so erheblichen Konzentrationsbeträgen, daß sie neben den reinen Komponenten als alleinige Verbindung sich abscheidet. Im System *o*-Phenylendiamin—Phenol

sehen wir im Sinne obiger Ausführungen eine weitere Verminderung der totalen Affinität, indem hier, wie Fig. 3 es zeigt, zwei Verbindungen eine phenolreichere und eine phenolärmere vorliegen. Aus phenolreichen Mischungen und bei tieferen Temperaturen scheidet sich eine Verbindung von 4 Molekülen Phenol und 1 Molekül *o*-Phenylendiamin ab, während die nächst diaminreichere Verbindung jedenfalls die äquimolekulare Verbindung ist. Beide Verbindungen scheinen, wie der Grad der Abflachung der ihnen zugehörigen Teile der Schmelzkurve zeigt, stark im Schmelzfluß dissoziiert.

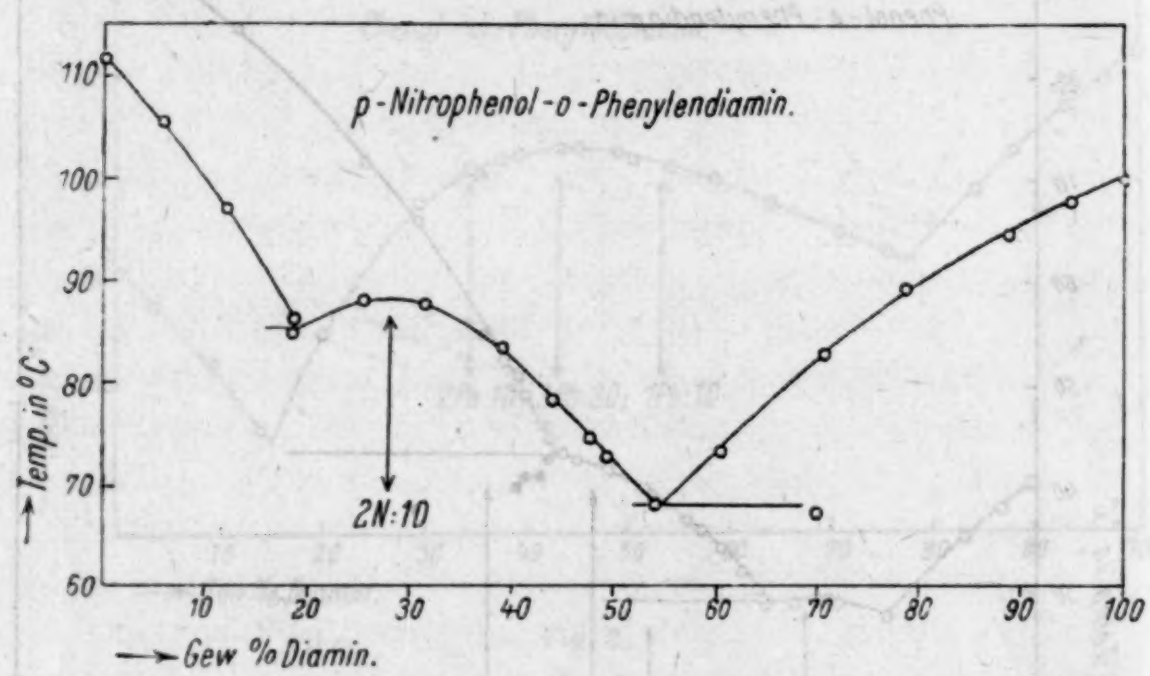



Fig. 4.

Im Sinne obiger Ausführungen sehen wir also, daß auch bei den drei isomeren Phenylendiaminen die totale Affinität gegenüber Phenol in der Reihe *p*, *m*, *o* abnehmen dürfte, wenngleich die Abnahme hier graduell nicht so stark sein dürfte wie in anderen Fällen, wo cet. par. nur das *p*- und *m*-Isomere Verbindungen liefert, im System mit den *o*-Isomeren es aber zur Abscheidung von Verbindungen nicht mehr kommt.[1]

Wenn wir die neun binären Systeme der drei isomeren Diamine mit den drei isomeren Nitrophenolen betrachten, so sehen wir, daß hier weniger das Diamin den Diagrammhabitus,

[1] Siehe den zusammenfassenden Bericht in der VII. Mitteilung von R. Kremann und G. Grasser, Monatsh. f. Ch., *37*, 723 (1916).

d. h. die Neigung zur Bildung von Verbindungen nach Art und Zahl bestimmt, als vielmehr das Nitrophenol und in bezug auf dieses auch wieder die totale Affinität in der Reihe *p*-, *m*-, *o*-Nitrophenol abnimmt.

So ergibt sich, daß *p*-Nitrophenol sowohl mit *o*- als mit *m*-Phenylendiamin nur eine Verbindung bildet, die die normale Zusammensetzung: 2 Moleküle Nitrophenol und 1 Molekül Diamin

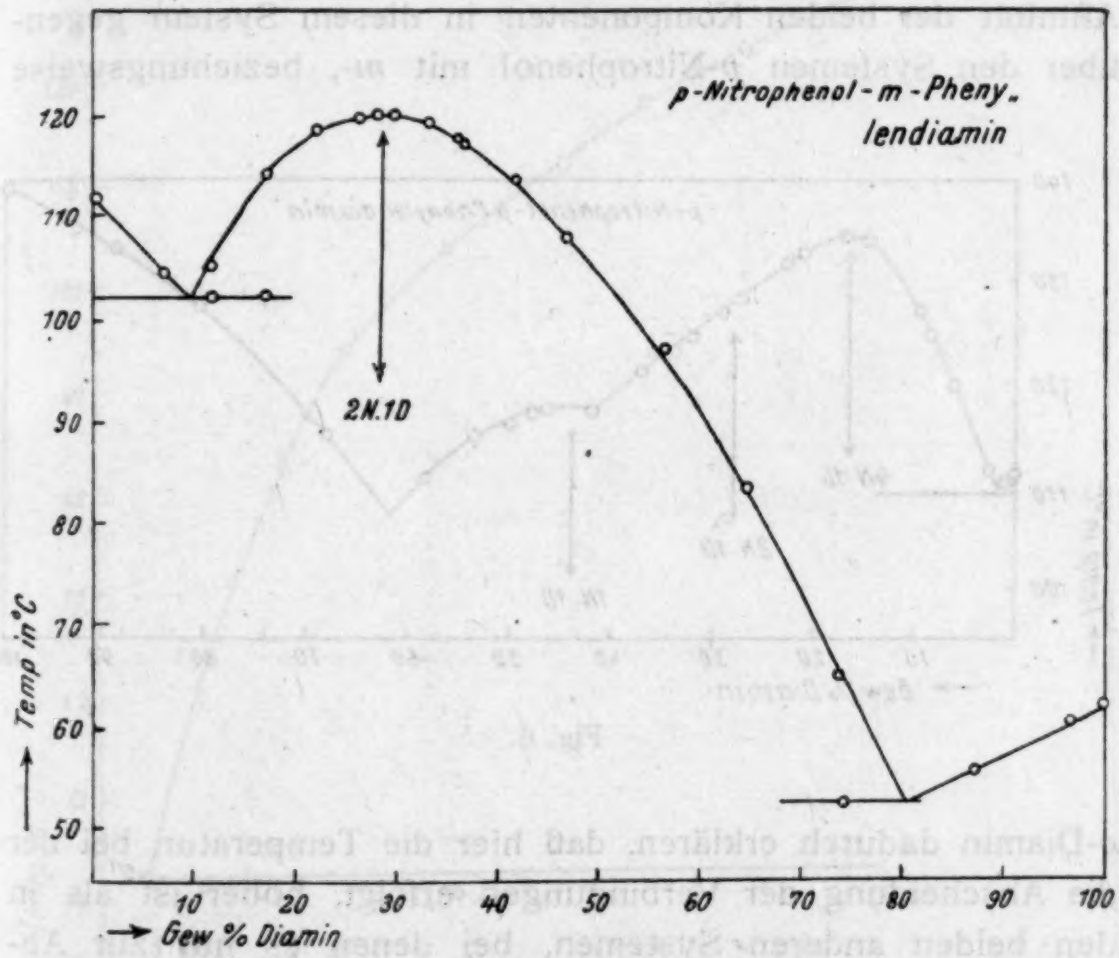



Fig. 5.

haben, wie aus den Figuren 4 und 5 hervorgeht. Nur das System *p*-Phenylendiamin—*p*-Nitrophenol zeigt insofern ein abweichendes Verhalten, indem, wie Fig. 6 es zeigt, hier zwei Verbindungen vorliegen, die der Zusammensetzung 4 Moleküle *p*-Nitrophenol und 1 Molekül *p*-Phenylendiamin, beziehungsweise 1 Molekül *p*-Nitrophenol und 1 Molekül *p*-Phenylendiamin entsprechen. Die Verbindungen haben die gleiche Zusammensetzung wie es der Fall ist im System Phenol—*o*-Phenylendiamin.

Wenn wir die Verhältnisse in diesem System gegenüber den Systemen von Phenol und den beiden anderen Diaminen auf eine Verminderung der totalen Affinität zurückgeführt hatten, so haben wir für diese Verminderung die räumliche Anordnung in der Orthostellung verantwortlich gemacht. Beim System *p*-Diamin—*p*-Nitrophenol, wo beide Komponenten in der für die Verbindungsfähigkeit günstigsten Stellung, der *p*-Stellung, sich befinden, können wir die Abnahme der totalen Affinität der beiden Komponenten in diesem System gegenüber den Systemen *p*-Nitrophenol mit *m*-, beziehungsweise

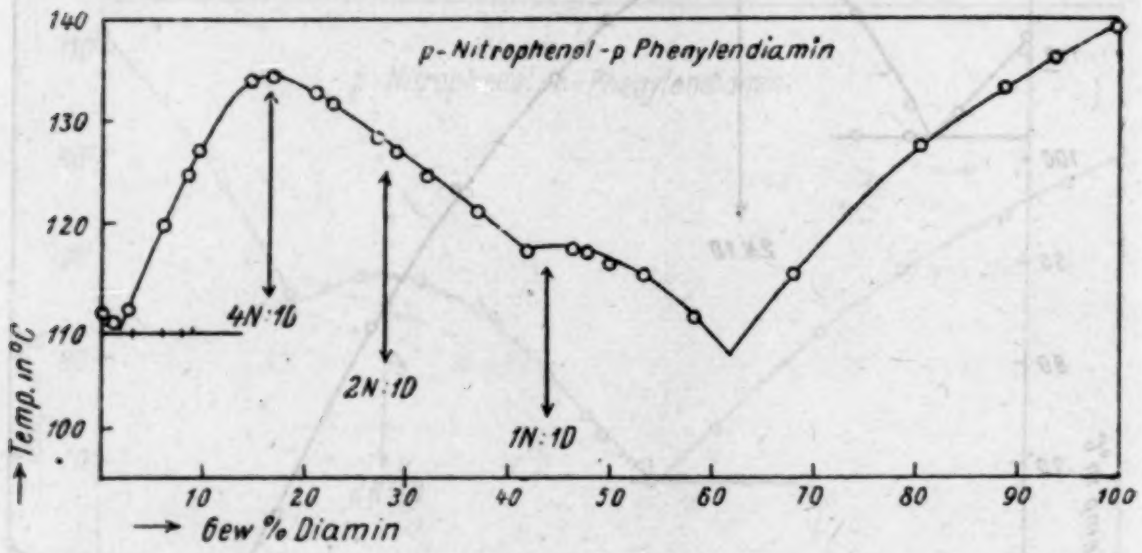



Fig. 6.

*o*-Diamin dadurch erklären, daß hier die Temperatur, bei der die Abscheidung der Verbindungen erfolgt, höher ist als in den beiden anderen Systemen, bei denen es nur zur Abscheidung einer Verbindung kommt, die Verminderung der totalen Affinität also hier auf die höhere Abscheidungstemperatur zurückzuführen ist. Ganz allgemein kann ja gesagt werden, daß bei der vergleichenden Betrachtung solcher binärer Zustandsdiagramme die Verschiedenheit der Temperatur, bei der wir eine solche vorzunehmen gezwungen sind, einen die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten verwischenden Einfluß ausübt.

Die Verminderung der Affinität der Komponenten in der Reihe *p*-, *m*-, *o*-Nitrophenol wird am augenfälligsten, wenn wir die Systeme der drei Phenylendiamine mit *o*-Nitrophenol

betrachtet. Wie aus den Figuren 7, 8 und 9 zu sehen ist, gibt *o*-Nitrophenol mit keinem der drei isomeren Diamine-Verbindungen im festen Zustande, sondern nur je ein einfaches Eutektikum. Das *m*-Nitrophenol steht in seinem Verhalten gegenüber den drei isomeren Phenylendiaminen

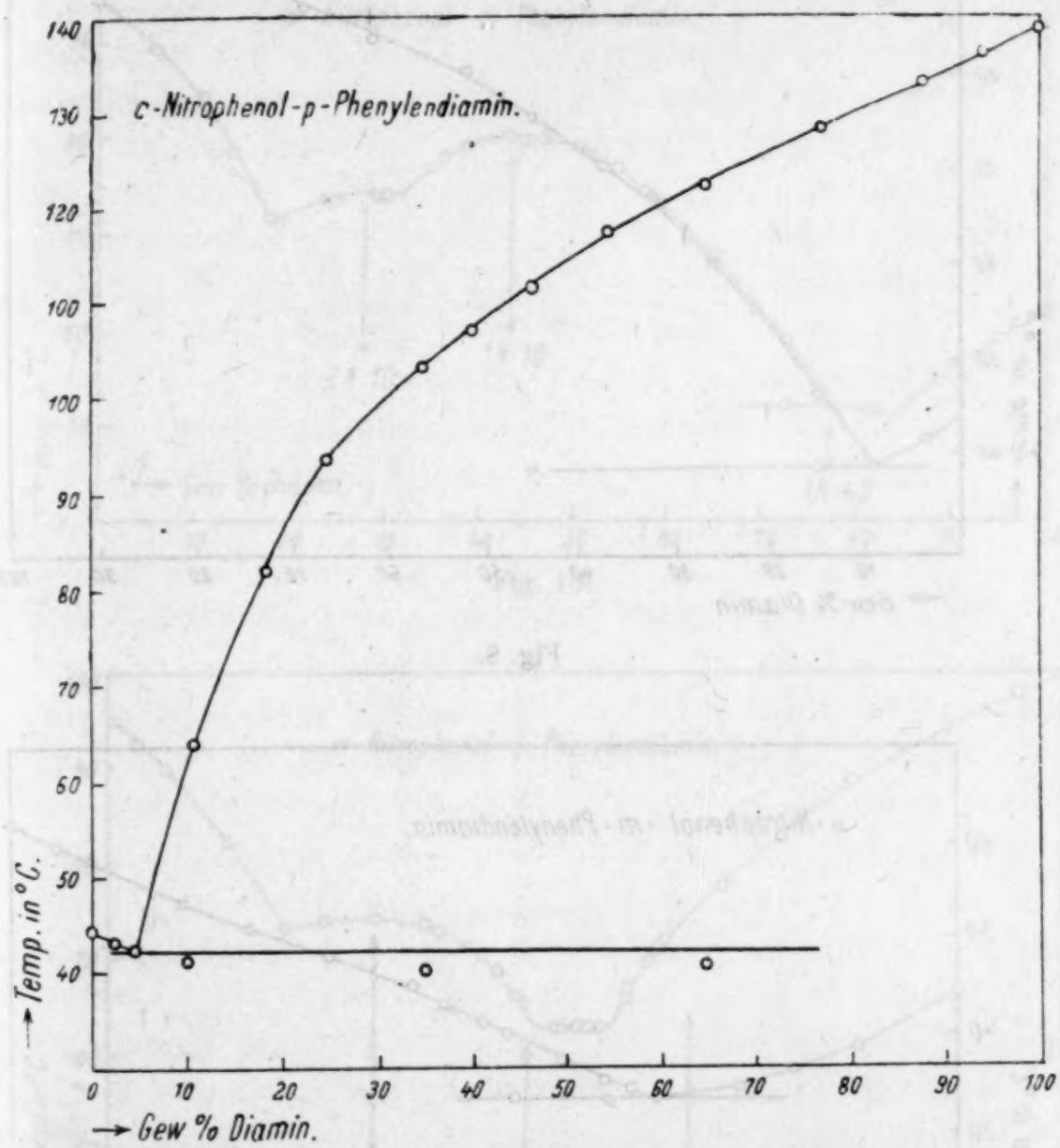



Fig. 7.

zwischen dem *o*- und *p*-Nitrophenol, und zwar etwas näher dem letzteren. *m*-Nitrophenol liefert nämlich mit allen drei isomeren Phenylendiaminen mehr als je eine Verbindung, und zwar mit sämtlichen drei isomeren Diaminen, wie aus den Figuren 10 bis 12 hervorgeht, je eine Verbindung, bestehend aus 2 Molekülen *m*-Nitrophenol und 1 Molekül Diamin. In den Systemen *m*-Nitrophenol—*o*-Phenylendiamin, beziehungsweise

*m*-Phenylendiamin liegt ferner je eine äquimolekulare Verbindung der beiden Komponenten, im System *m*-Nitro-

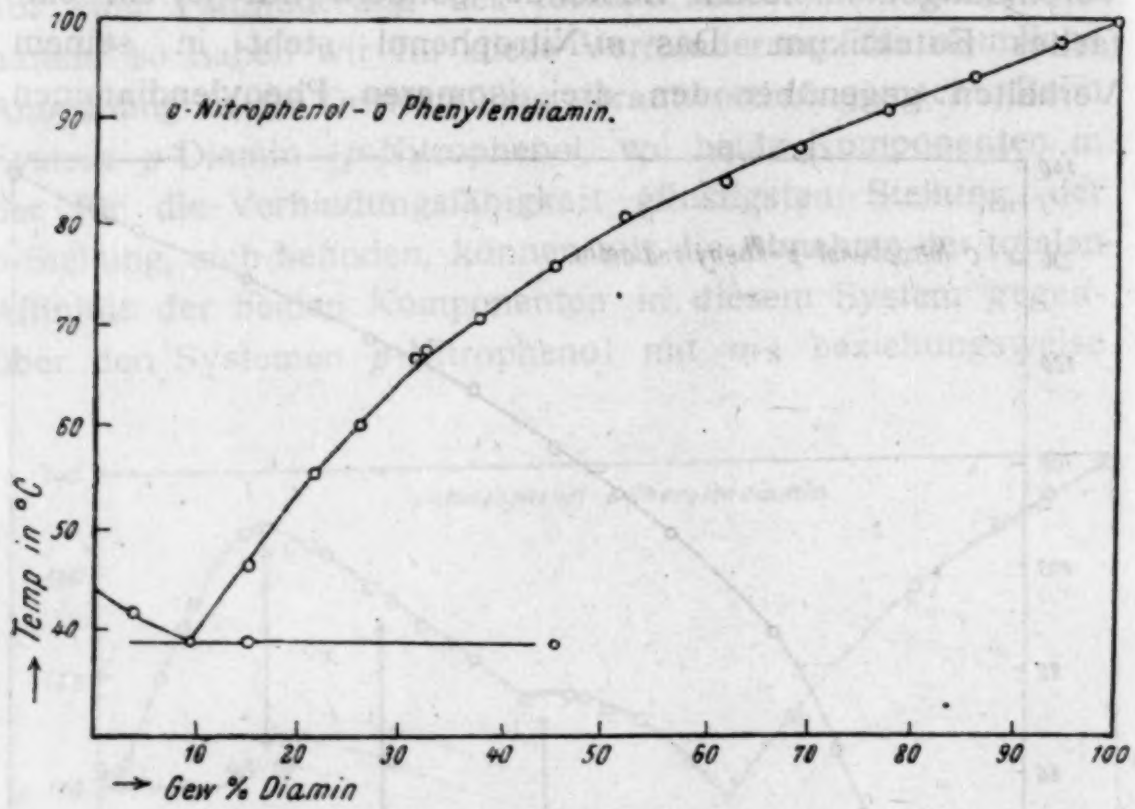



Fig. 8.

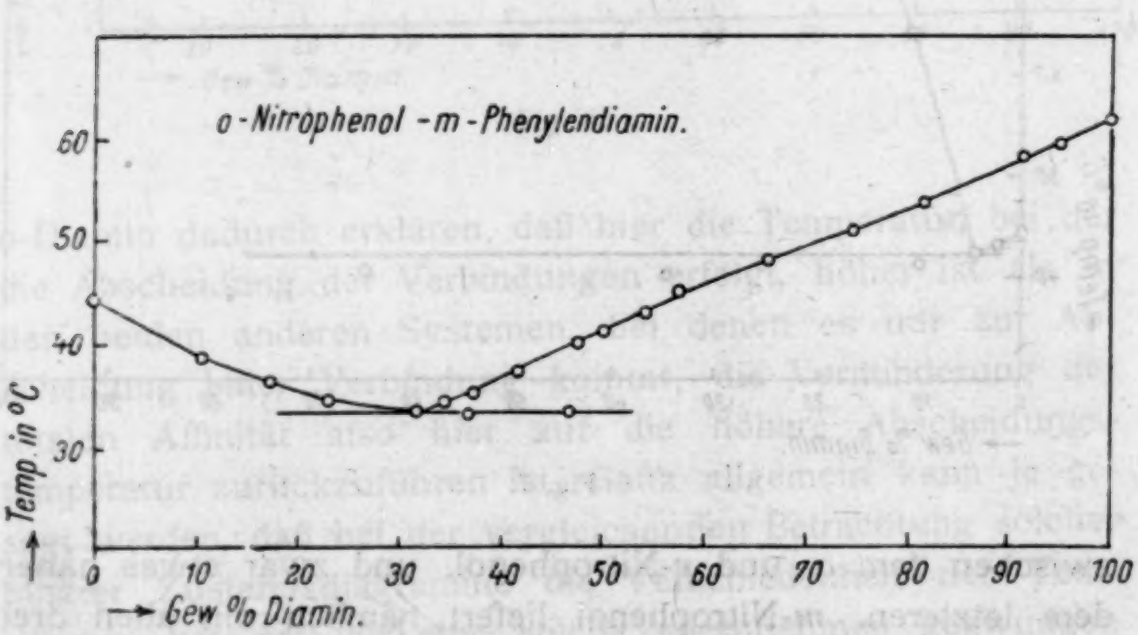



Fig. 9.

phenol—*p*-Phenylendiamin als zweite Verbindung eine solche, bestehend aus 1 Molekül Nitrophenol und 2 Molekülen Diamin, vor. Außerdem existiert noch im System *m*-Nitrophenol—

*p*-Phenylendiamin eine dritte diaminreichere Verbindung der vermutlichen Zusammensetzung von 1 Molekül Nitrophenol und 4 Molekülen Diamin.

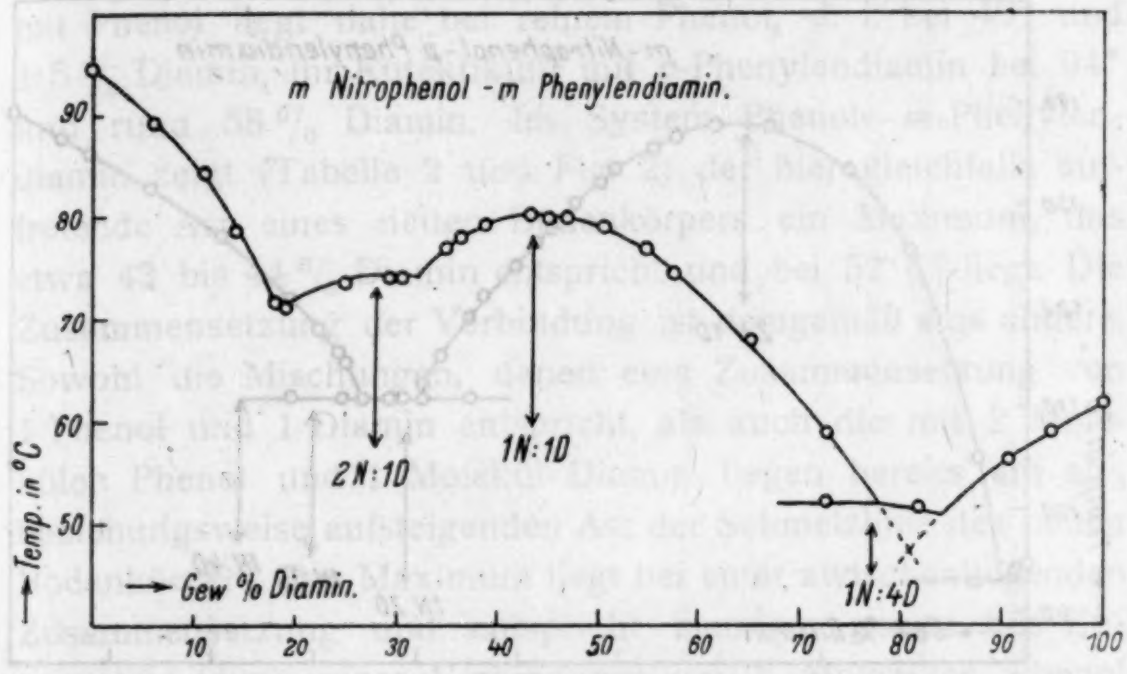



Fig. 10.

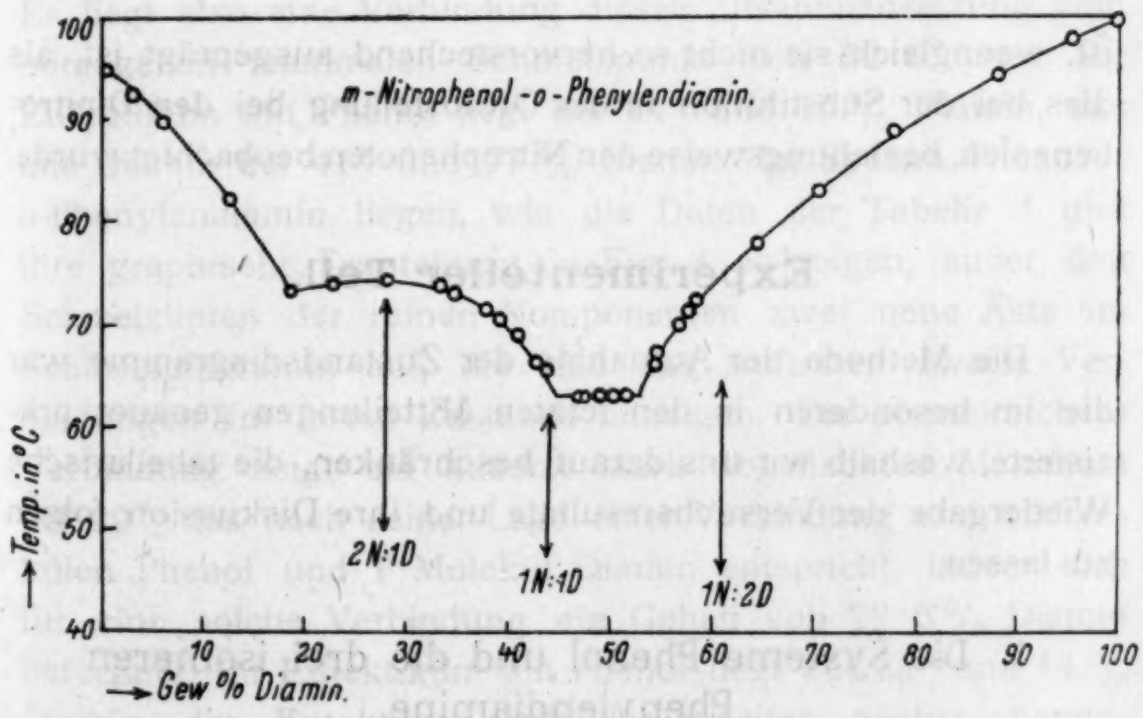



Fig. 11.

Beim Vergleich des Einflusses der gegenseitigen Stellung der beiden Amidogruppen in den drei isomeren Phenylendiaminen auf die Verbindungsfähigkeit mit Phenol und den

drei isomeren Nitrophenolen sieht man, daß im Sinne obiger Ausführungen auch bei den Phenylendiaminen in der *o*-Stellung der Amidogruppen eine sterische Valenzbehinderung angedeutet

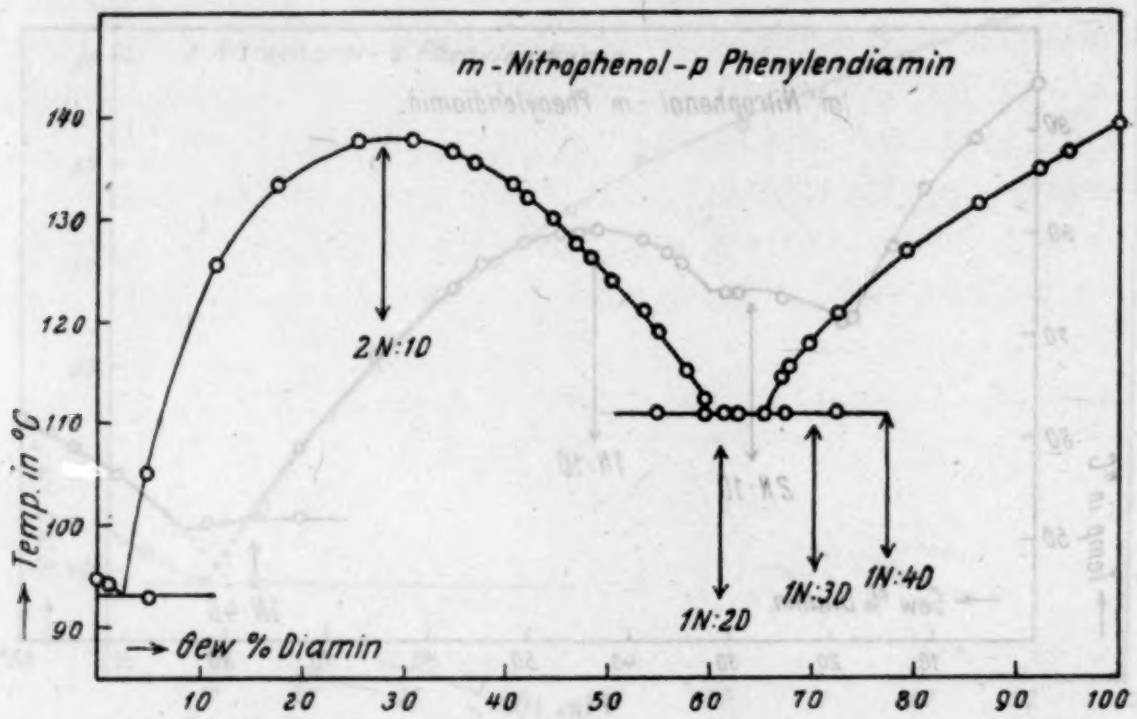



Fig. 12.

ist, wenngleich sie nicht so hervorstechend ausgeprägt ist, als dies bei der Substitution in der Orthostellung bei den Dinitrobenzolen, beziehungsweise den Nitrophenolen beobachtet wurde.

## Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Zustandsdiagramme war die im besonderen in den letzten Mitteilungen genauer präzisierte, weshalb wir uns darauf beschränken, die tabellarische Wiedergabe der Versuchsresultate und ihre Diskussion folgen zu lassen.

### 1. Die Systeme Phenol und die drei isomeren Phenylendiamine.

Wie aus Tabelle 1 und Fig. 1 zu sehen ist, läuft der einen neuen Bodenkörper anzeigende Ast durch ein abgeflachtes Maximum bei 104·9° bei 37 bis 36 Gewichtsprozenten Diamin. Da der Zusammensetzung einer Verbindung

von 1 Molekül Diamin und 2 Molekülen Phenol ein Prozentgehalt von 36·7 % Diamin entspricht, liegt also in diesem System diese Verbindung als reiner Bodenkörper vor. Sie ist die einzige Verbindung beider Komponenten. Ihr Eutektikum mit Phenol liegt nahe bei reinem Phenol, d. i. bei 40° und 1·5 % Diamin, ihr Eutektikum mit *p*-Phenylendiamin bei 94° und rund 58 % Diamin. Im System Phenol—*m*-Phenylendiamin zeigt (Tabelle 2 und Fig. 2) der hier gleichfalls auftretende Ast eines neuen Bodenkörpers ein Maximum, das etwa 43 bis 44 % Diamin entspricht und bei 52·6° liegt. Die Zusammensetzung der Verbindung ist demgemäß eine andere. Sowohl die Mischungen, denen eine Zusammensetzung von 1 Phenol und 1 Diamin entspricht, als auch die mit 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Diamin liegen bereits am ab-, beziehungsweise aufsteigenden Ast der Schmelzlinie des neuen Bodenkörpers. Das Maximum liegt bei einer zwischenliegenden Zusammensetzung und entspricht ziemlich genau der Zusammensetzung einer Verbindung von 3 Molekülen Phenol und 2 Molekülen Diamin, d. i. 43·3 Gewichtsprozenten Diamin. Es liegt also eine Verbindung dieser Zusammensetzung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von 52·6° vor. Ihr Eutektikum mit Phenol liegt bei 24° und 15 % Diamin, das mit Diamin bei 41° und 77 % Diamin. Im System Phenol—*o*-Phenylendiamin liegen, wie die Daten der Tabelle 3 und ihre graphische Darstellung in Fig. 3 es zeigen, außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten zwei neue Äste im Schmelzdiagramm auf, die also das Auftreten zweier Verbindungen im festen Zustande anzeigen. Die phenolreichere Verbindung zeigt ein äußerst stark abgeflachtes Maximum bei 29°, das nach seiner Lage einer Verbindung von 4 Molekülen Phenol und 1 Molekül Diamin entspricht, indem sich für eine solche Verbindung ein Gehalt von 22·5 % Diamin berechnet. Ihr Eutektikum mit Phenol liegt bei 28° und 14 % Diamin, das Eutektikum mit der zweiten nächst diaminreicheren Verbindung bei rund 29° und 26 % Diamin.

Tabelle 1.

**System Phenol—*p*-Phenylendiamin.**

| Menge *p*-Phenylendiamin: 3·68 *g* | | | | Menge Phenol: 5·88 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von Phenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *p*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 3·68 | 100·0 | 139·1 | 0·00 | 5·88 | 0·0 | 41·0 |
| 0·14 | 3·82 | 96·4 | 136·5 | 0·34 | 6·22 | 5·5 | 56·5 |
| 0·30 | 3·98 | 92·5 | 132·9 | 0·57 | 6·45 | 8·8 | 73·0 |
| 0·80 | 4·48 | 82·8 | 125·6 | 0·93 | 6·81 | 13·2 | 85·2 |
| 1·23 | 4·91 | 75·0 | 118·1 | 1·35 | 7·23 | 18·7 | 94·0 |
| 1·87 | 5·55 | 66·3 | 107·0 | 2·00 | 7·88 | 25·4 | 101·3 |
| 2·64 | 6·32 | 58·2 | 94·6 | 3·29 | 9·17 | 35·9 | 104·9 |
| 3·44 | 7·12 | 51·7 | 98·6 | 3·87 | 9·75 | 39·7 | 104·5 |
| | | | | 4·48 | 10·36 | 43·2 | 103·8 |
| | | | | 5·13 | 11·01 | 46·5 | 102·5 |

| Menge *p*-Phenylendiamin: 2·25 *g* | | | |
|---|---|---|---|
| 2·75 | 5·00 | 45·0 | 102·6 |
| 3·09 | 5·34 | 42·1 | 103·9 |
| 3·31 | 5·56 | 40·5 | 104·3 |
| 3·78 | 6·03 | 37·3 | 104·7 |
| 4·06 | 6·31 | 35·7 | 104·8 |
| 4·50 | 6·75 | 33·3 | 104·6 |
| 5·10 | 7·35 | 30·6 | 103·5 |
| 6·39 | 8·64 | 26·0 | 101·9 |
| 6·83 | 9·08 | 24·8 | 101·0 |
| 7·44 | 9·69 | 23·2 | 99·8 |
| 8·21 | 10·46 | 21·5 | 98·1 |

| Menge Phenol: 8·00 *g* | | | |
|---|---|---|---|
| 0·125 | 8·125 | 1·5 | — [1] |
| 0·20 | 8·20 | 2·4 | 43·4 [2] |
| 0·38 | 8·38 | 4·5 | 53·2 |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 39·9.
[2] » » » » 39·3.

Tabelle 2.

**System Phenol—*m*-Phenylendiamin.**

| Menge Phenol: 6·84 *g* | | | | Menge *m*-Phenylendiamin: 3·41 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *m*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von Phenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 6·84 | 0·0 | 40·5 | 0·00 | 3·41 | 100·0 | 62·0 |
| 0·24 | 7·08 | 3·4 | 36·9 | 0·26 | 3·67 | 92·9 | 56·4 |
| 0·70 | 7·54 | 9·3 | 31·5 | 0·45 | 3·86 | 88·3 | 51·8 |
| 1·10 | 7·94 | 13·9 | 25·0 | 0·64 | 4·05 | 84·2 | 48·6 |
| 1·71 | 8·55 | 20·0 | 34·3 | 1·11 | 4·52 | 75·5 | 42·0 |
| 2·83 | 9·67 | 29·3 | 47·2 | 1·41 | 4·82 | 70·8 | 44·6 [1] |
| 3·59 | 10·43 | 34·4 | 50·5 | 1·91 | 5·32 | 64·1 | 46·9 |
| 4·50 | 11·34 | 39·7 | 52·5 | 3·35 | 6·76 | 50·4 | 51·4 |
| 5·61 | 12·45 | 45·1 | 52·6 | 4·45 | 7·86 | 43·4 | 52·5 |
| 6·63 | 13·47 | 49·2 | 52·0 | 5·57 | 8·98 | 38·0 | 51·8 |
| 7·91 | 14·75 | 53·6 | 50·6 | 6·37 | 9·78 | 34·8 | 50·7 |
| 9·59 | 16·43 | 58·4 | 49·3 | | | | |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·0°

Was die zweite nächst diaminreichere Verbindung anlangt, so kann dieselbe keinesfalls der Zusammensetzung 2 Phenol. 1 Diamin oder 3 Phenol. 2 Diamin entsprechen, weil die diesen Verbindungen entsprechend zusammengesetzten Schmelzen bei 36·7, beziehungsweise 43·3 % Diamin noch im aufsteigenden Ast der Schmelzkurve liegen. Es kommt also als die nächst diaminreichere einfach zusammengesetzte Verbindung eine äquimolekulare in Betracht.

Diese einer Zusammensetzung der Schmelze von 53·5 % Diamin entsprechende Verbindung schmilzt also nicht homogen, sondern scheidet beim Schmelzen primär Diamin ab. Der Umwandlungspunkt liegt bei 43·5° und entspricht einem Gehalt der Schmelze an 48 % Diamin. Mit steigendem Phenylendiaminzusatz beobachtet man stetig tiefere Temperaturen der Umwandlungserscheinung, was auf eine langsame Umwandlungsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger mangelhafter Wärmeleitung zurückgeführt werden muß. Dies ist auch der Grund, weshalb wir hier wie in einigen anderen ähnlichen Fällen den üblichen Beweis für die Zusammensetzung solcher Verbindungen aus dem Maximum der Haltzeiten bei der Umwandlungstemperatur nicht durchführen konnten. Gleichwohl ist nach Obigem in diesem System neben der Verbindung von 4 Molekülen Phenol auf 1 Molekül Diamin die Existenz einer äquimolekularen Verbindung als sicher anzusprechen.

Tabelle 2.

Tabelle 3.

**System Phenol—*o*-Phenylendiamin.**

| Menge Phenylendiamin: 4·73 *g* | | | | Menge Phenol: 6·57 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von Phenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *o*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 4·73 | 100·0 | 100·0 | 0·00 | 6·57 | 0·0 | 40·5 |
| 0·21 | 4·94 | 95·8 | 97·5 | 0·19 | 6·76 | 2·8 | 38·5 |
| 0·69 | 5·42 | 87·2 | 91·7 | 0·46 | 7·03 | 6·5 | 35·5 |
| 1·30 | 6·03 | 78·4 | 85·0 | 1·12 | 7·69 | 14·6 | 28·0 |
| 2·47 | 7·20 | 65·7 | 71·9 | 1·75 | 8·32 | 21·0 | 29·3 |
| 3·10 | 7·83 | 60·4 | 66·3 [1] | 2·45 | 9·02 | 27·2 | 30·5 |
| 4·60 | 9·33 | 50·7 | 51·0 [2] | 3·17 | 9·74 | 32·5 | 36·2 |
| | | | | 3·92 | 10·49 | 37·4 | 39·5 |
| | | | | 4·74 | 11·31 | 41·9 | 42·0 |
| | | | | 5·37 | 11·94 | 45·0 | 43·0 |
| | | | | 5·98 | 12·55 | 47·6 | 45·0 [1] |
| | | | | 7·29 | 13·86 | 52·6 | 52·5 |
| | | | | 7·78 | 14·35 | 54·2 | 55·2 |

[1] Sekundäre Krystallisation bei 38·7°.
[2] » » » 40·5°.

[1] Sekundäre Krystallisation bei 42·9°.

Menge Phenylendiamin: 1·71 *g*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1·71 | 3·42 | 50·0 | 49·6 [1] |
| 1·83 | 3·54 | 48·3 | 46·5 [2] |
| 1·98 | 3·69 | 46·3 | 43·5 |
| 2·34 | 4·05 | 42·3 | 42·0 |
| 2·79 | 4·50 | 38·0 | 40·1 |
| 3·35 | 5·06 | 33·8 | 37·5 |
| 3·91 | 5·62 | 30·4 | 34·5 |
| 4·29 | 6·00 | 28·5 | 33·1 |
| 4·92 | 6·63 | 25·8 | 30·3 |
| 5·63 | 7·34 | 23·3 | 28·9 |
| 6·47 | 8·18 | 20·9 | 29·5 [3] |
| 7·20 | 8·91 | 18·8 | 29·0 |

[1] Sekundäre Krystallisation bei 41·1°.
[2] » » » 41·5°.
[3] » » » 28·8°.

## 2. Systeme von *p*-Nitrophenol mit den drei isomeren Phenylendiaminen.

Aus den in Tabelle 4 wiedergegebenen und in Fig. 4 graphisch dargestellten Versuchsresultaten geht hervor, daß im System *p*-Nitrophenol—*o*-Phenylendiamin nur eine Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt 87·9° vorliegt der Zusammensetzung 2 Nitrophenol. 1 *o*-Phenylendiamin, da bei der dieser Zusammensetzung entsprechenden Schmelze, d. i. bei 28 Gewichtsprozenten Diamin, die Schmelzlinie der Verbindung durch ein scharf ausgeprägtes Maximum läuft. Das Eutektikum der Verbindung mit *p*-Nitrophenol liegt bei 85·5° und 19% Diamin, das Eutektikum mit *o*-Phenylendiamin bei 78° und 54 bis 55% Phenylendiamin.

Ganz analoge Verhältnisse liegen, wie die in Fig. 5 dargestellten Versuchsergebnisse, wie sie in Tabelle 5 wiedergegeben sind, es zeigen, im System *p*-Nitrophenol—*m*-Phenylendiamin vor. Auch hier läuft die dem neuen Bodenkörper entsprechende Schmelzlinie durch ein Maximum bei 28 Gewichtsprozenten Diamin. Die Zusammensetzung der Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von 119·9° entspricht also auch hier dem Verhältnis von 2 Molekülen Nitrophenol und 1 Molekül Diamin. Das Eutektikum dieser Verbindung mit Nitrophenol liegt bei 9% Diamin und 102°, das Eutektikum mit Diamin bei 80 Gewichtsprozenten Diamin und 52·4°. Der Grad der Abflachung des Maximums, also der Dissoziationsgrad der beiden Verbindungen beim Schmelzpunkt, ist bei beiden Verbindungen von Nitrophenol mit *o*-, beziehungsweise *m*-Diamin schätzungsweise gleich, obschon die Verbindung des *o*-Diamins um rund 30° tiefer schmilzt. Bei gleichen Temperaturen dürfte also der Dissoziationsgrad der *o*-Verbindung größer, der der *m*-Verbindung kleiner sein.

Man kann also schließen, daß hier wieder die Orthoverbindung mit *p*-Nitrophenol unter einer geringeren Affinitätsäußerung zu einer Verbindung zusammentritt. Im System *p*-Nitrophenol—*p*-Phenylendiamin liegen, wie aus den in Tabelle 6 wiedergegebenen und in Fig. 6 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen hervorgeht, zwei je durch ein

Maximum gehende Äste der Schmelzlinie vor, die demnach das Auftreten zweier neuer Bodenkörper (Verbindungen) in diesem System anzeigen. Das eine Maximum bei 134·2° entspricht einer Zusammensetzung von rund 16·5 % Diamin, das zweite bei 117·5° liegt bei einer Zusammensetzung zwischen 43 bis 44 % Diamin.

Derartigen Zusammensetzungen der Schmelze entsprechen die Verbindungen von 4 Molekülen Nitrophenol und 1 Molekül Diamin, beziehungsweise 1 Molekül Nitrophenol und 1 Molekül Diamin mit Gehalten von 16·3, beziehungsweise 43·7 % Diamin. Es liegen also hier diese beiden Verbindungen mit den homogenen maximalen Schmelzpunkten von 134·2, beziehungsweise 117·5° als Bodenkörper vor. Die Existenz einer Verbindung 2 Moleküle Nitrophenol. 1 Molekül Diamin, die einer Zusammensetzung der Schmelze von 28 % Diamin entspricht, ist hier ausgeschlossen, weil eine Schmelze dieser Zusammensetzung am absteigenden Ast der Schmelzlinie der nitrophenolreichen Verbindung liegt.

Beim Vergleich der Abflachung der beiden Maxima fällt auf, daß das der äquimolekularen Verbindung entsprechende Maximum eine weitaus stärkere Abflachung (größeren Dissoziationsgrad im Schmelzfluß) aufweist als das der nitrophenolreicheren Verbindung entsprechende, obwohl die erstere Verbindung um rund 17° tiefer schmilzt. Wir dürfen daher annehmen, daß cet. par. die äquimolekulare Verbindung unter geringerer Affinitätswirkung sich bildet als die nitrophenolreichere Verbindung. Das Eutektikum der nitrophenolreicheren Verbindung mit *p*-Nitrophenol liegt bei rund 2 Gewichtsprozenten Diamin und 109·5°, das der äquimolekularen Verbindung mit der nitrophenolreichen Verbindung bei 42 Gewichtsprozenten Diamin und 117·5°, das der äquimolekularen mit *p*-Phenylendiamin bei 62 Gewichtsprozenten und 107°.

Tabelle 4.

**System *p*-Nitrophenol—*o*-Phenylendiamin.**

| Menge *o*-Phenylendiamin: 4·60 *g* | | | | Menge *p*-Nitrophenol: 5·60 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *p*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *o*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 4·60 | 100·0 | 100·0 | 0·00 | 5·60 | 0·0 | 111·5 |
| 0·26 | 4·86 | 94·6 | 97·8 | 0·37 | 5·97 | 6·2 | 105·5 |
| 0·61 | 5·21 | 88·3 | 95·0 | 0·76 | 6·36 | 12·0 | 97·5 |
| 1·31 | 5·91 | 77·8 | 89·1 | 1·27 | 6·87 | 18·5 | 86·3 [1] |
| 1·91 | 6·51 | 70·7 | 83·0 [1] | 1·92 | 7·52 | 25·5 | 87·8 |
| 2·98 | 7·58 | 60·6 | 73·5 | 2·58 | 8·18 | 31·5 | 87·8 |
| 3·88 | 8·48 | 54·2 | 68·3 | 3·59 | 9·19 | 39·1 | 83·5 |
| 5·06 | 9·66 | 47·6 | 74·4 | 4·43 | 10·03 | 44·2 | 78·8 |
| | | | | 5·36 | 10·96 | 48·9 | 73·2 |

[1] Sekundäre Krystallisation bei 67·2°.

[1] Sekundäre Krystallisation bei 85·5°.

Tabelle 5.

**System *p*-Nitrophenol—*m*-Phenylendiamin.**

| Menge *m*-Phenylendiamin: 4·31 *g* | | | | Menge *p*-Nitrophenol: 5·26 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *p*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *m*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 4·31 | 100·0 | 62·0 | 0·00 | 5·26 | 0·0 | 111·5 |
| 0·15 | 4·46 | 96·7 | 60·3 | 0·34 | 5·60 | 6·7 | 104·8 |
| 0·67 | 4·98 | 86·6 | 55·5 | 0·69 | 5·95 | 11·6 | 105·0 |
| 1·52 | 5·83 | 73·9 | 64·5 [1] | 1·09 | 6·35 | 17·2 | 114·0 [1] |
| 2·37 | 6·68 | 64·5 | 84·0 | 1·48 | 6·74 | 21·9 | 118·0 [2] |
| 3·33 | 7·64 | 56·4 | 97·0 | 2·07 | 7·33 | 28·2 | 119·9 |
| 4·78 | 9·09 | 47·4 | 108·0 | 2·57 | 7·83 | 32·8 | 118·9 |
| 6·04 | 10·35 | 41·6 | 113·5 | 3·00 | 8·26 | 36·3 | 117·4 |
| 7·46 | 11·77 | 36·6 | 117·0 | | | | |
| 8·99 | 13·30 | 32·4 | 119·0 | | | | |
| 10·55 | 14·86 | 29·0 | 119·9 | | | | |
| 12·19 | 16·50 | 26·1 | 119·3 | | | | |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 52·4°.

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101·8°.
[2] » » » » 102·0°.

Tabelle 6.

**System *p*-Nitrophenol—*p*-Phenylendiamin.**

| Menge *p*-Nitrophenol: 5·97 *g* | | | | Menge *p*-Phenylendiamin: 3·02 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *p*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *p*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 5·97 | 0·0 | 111·5 | 0·00 | 3·02 | 100·0 | 139·1 |
| 0·38 | 6·35 | 6·0 | 120·5 | 0·07 | 3·09 | 97·8 | 138·5 |
| 0·61 | 6·58 | 9·3 | 127·5 [1] | 0·19 | 3·21 | 94·1 | 136·0 |
| 1·19 | 7·16 | 16·6 | 134·2 | 0·39 | 3·41 | 88·6 | 133·3 |
| 1·75 | 7·72 | 22·7 | 131·9 | 0·74 | 3·76 | 80·3 | 127·6 |
| 2·36 | 8·33 | 28·3 | 127·0 | 1·43 | 4·45 | 67·8 | 115·1 |
| 2·81 | 8·78 | 31·9 | 124·9 | 2·14 | 5·16 | 58·5 | 111·0 |
| 3·51 | 9·48 | 37·0 | 121·1 | 2·66 | 5·68 | 53·2 | 115·0 |
| 4·31 | 10·28 | 41·9 | 117·5 | 3·43 | 6·45 | 46·8 | 117·5 |
| 5·22 | 11·19 | 46·7 | 117·3 | 4·18 | 7·20 | 41·9 | 117·5 |
| 5·47 | 11·44 | 47·9 | 117·0 | 5·12 | 8·14 | 37·1 | 121·3 |
| 5·98 | 11·95 | 50·0 | 116·5 | | | | |
| 6·82 | 12·79 | 53·4 | 114·9 | | | | |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 108·5°.

Menge *p*-Nitrophenol: 3·82 *g*

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0·05 | 3·87 | 1·2 | 110·5 [1] |
| 0·12 | 3·94 | 2·9 | 111·5 [2] |
| 0·36 | 4·18 | 8·6 | 124·8 [3] |
| 0·64 | 4·46 | 14·4 | 134·0 |
| 1·02 | 4·84 | 21·1 | 132·8 |
| 1·36 | 5·18 | 26·3 | 128·5 |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 108·0°.
[2] » » » » 109·5°.
[3] » » » » 109·6°.

## 3. Die Systeme von *o*-Nitrophenol und den drei isomeren Phenylendiaminen.

Wie aus den in den Tabellen 7, 8 und 9 wiedergegebenen und in den Figuren 7, 8 und 9 graphisch dargestellten Versuchsresultaten hervorgeht, liegt in keinem dieser drei Systeme irgend ein Anzeichen für die Existenz von Verbindungen im festen Zustande vor, sondern nur einfache Eutektika, die folgenden Temperatur-Konzentrationspaaren entsprechen:

Im System *o*-Nitrophenol—*p*-Phenylendiamin bei 42·5° und 4·5 Gewichtsprozenten Diamin,

im System *o*-Nitrophenol—*m*-Phenylendiamin bei 33·5° und 32 Gewichtsprozenten Diamin,

im System *o*-Nitrophenol—*o*-Phenylendiamin bei 38·8° und 9 Gewichtsprozenten Diamin.

## 4. Die Systeme *m*-Nitrophenol und die drei isomeren Phenylendiamine.

Im System *m*-Nitrophenol—*m*-Phenylendiamin liegen außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten, wie aus den in Fig. 10 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen der Tabelle 10 hervorgeht, zwei durch je ein Maximum bei 28 Gewichtsprozenten Diamin und 74·5°, beziehungsweise 43·7 Gewichtsprozenten Diamin und 80·3° gehende Schmelzlinien zweier Verbindungen vor, die nach der Lage der Maxima der Zusammensetzung 2 Moleküle Nitrophenol und 1 Molekül Diamin, beziehungsweise 1 Molekül Nitrophenol und 1 Molekül Diamin entsprechen. Letztere Verbindung zerfällt bei Überschuß von Phenylendiamin unterhalb 52° in eine phenylendiaminreichere Verbindung, die sich unterhalb von 52° und über Gehalten von 77·5 Gewichtsprozenten Diamin primär aus den Schmelzen abscheidet, bis zum Eutektikum dieser dritten phenylendiaminreicheren Verbindung bei 51° und 84 Gewichtsprozenten Diamin. Die Existenz einer solchen Verbindung geht zweifelsohne aus der Tatsache hervor, daß eine Schmelze mit 72·9 % Diamin einen sekundären Haltpunkt bei 52° aufweist und eine Schmelze mit 82·1 % Diamin bei 51·2° primär zu erstarren beginnt und bei 51° der eutektischen Temperatur dieser Verbindung mit Diamin vollends erstarrt ist.

Tabelle 7.

**System *o*-Nitrophenol—*p*-Phenylendiamin.**

| Menge *p*-Phenylendiamin: 4·05 *g* | | | | Menge *o*-Nitrophenol: 5·68 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *o*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *p*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 4·05 | 100·0 | 139·1 | 0·00 | 5·68 | 0·0 | 44·7 |
| 0·25 | 4·30 | 94·2 | 136·2 | 0·14 | 5·82 | 2·4 | 43·2 |
| 0·57 | 4·62 | 87·7 | 133·2 | 0·29 | 5·97 | 4·9 | 42·5 [1] |
| 1·20 | 5·25 | 77·2 | 128·6 | 0·68 | 6·36 | 10·7 | 64·0 |
| 2·23 | 6·28 | 64·5 | 122·8 [1] | 1·27 | 6·95 | 18·3 | 82·5 |
| 3·36 | 7·41 | 54·6 | 117·5 | 1·86 | 7·54 | 24·7 | 94·0 |
| 4·67 | 8·72 | 46·5 | 111·8 | | | | |
| 6·10 | 10·15 | 39·9 | 106·6 | | | | |
| 7·58 | 11·63 | 34·8 | 103·5 [1] | | | | |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 40·2°.
[2] » » » » 40·5°.

[1] Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

Tabelle 8.

**System *o*-Nitrophenol—*o*-Phenylendiamin.**

| Menge *o*-Phenylendiamin: 5·04 *g* | | | | Menge *o*-Nitrophenol: 6·77 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *o*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *o*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 5·04 | 100·0 | 100·0 | 0·00 | 6·77 | 0·0 | — |
| 0·28 | 5·32 | 94·7 | 97·5 | 0·28 | 7·05 | 4·0 | 41·8 |
| 0·87 | 5·91 | 85·2 | 94·2 | 0·73 | 7·50 | 9·7 | 38·8 |
| 1·46 | 6·50 | 77·5 | 91·5 | 1·19 | 7·96 | 15·0 | 46·5 [1] |
| | | | | 1·81 | 8·58 | 21·1 | 55·6 |
| | | | | 2·37 | 9·14 | 26·0 | 60·0 |
| | | | | 3·19 | 9·88 | 31·5 | 66·5 |
| Menge *o*-Phenylendiamin: 3·88 *g* | | | | | | | |
| 1·73 | 5·61 | 69·2 | 87·5 | | | | |
| 2·36 | 6·24 | 62·2 | 84·3 | | | | |
| 3·59 | 7·47 | 51·9 | 80·1 | | | | |
| 4·68 | 8·56 | 45·3 | 75·5 [1] | | | | |
| 6·32 | 10·20 | 38·0 | 70·5 | | | | |
| 8·04 | 11·92 | 32·5 | 67·0 | | | | |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38·2°.

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38·8°.

Tabelle 9.

**System *o*-Nitrophenol—*m*-Phenylendiamin.**

| Menge *o*-Nitrophenol: 5·36 *g* | | | | Menge *m*-Phenylendiamin: 4·44 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *m*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *o*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 5·36 | 0·0 | 44·3 | 0·00 | 4·44 | 100·0 | 62·0 |
| 0·61 | 5·97 | 10·2 | 39·0 | 0·28 | 4·72 | 94·1 | 59·2 |
| 1·12 | 6·48 | 17·3 | 36·5 | 0·40 | 4·84 | 91·7 | 58·2 |
| 1·54 | 6·90 | 22·3 | 34·9 | 0·96 | 5·40 | 82·2 | 53·6 |
| 2·45 | 7·81 | 31·4 | 33·5 | 1·51 | 5·95 | 74·6 | 51·6 |
| 3·16 | 8·52 | 37·1 | 35·5 [1] | 2·28 | 6·72 | 66·1 | 48·0 |
| 3·88 | 9·24 | 42·0 | 37·9 [2] | 3·26 | 7·70 | 57·7 | 45·2 |
| 4·65 | 10·01 | 46·4 | 39·5 | 4·88 | 9·32 | 47·6 | 40·5 [1] |
| 5·37 | 10·73 | 50·1 | 41·5 | 6·22 | 10·66 | 41·6 | 37·7 [1] |
| 6·29 | 11·65 | 54·0 | 42·9 | 8·36 | 12·80 | 34·7 | 34·5 |
| | | | | 11·77 | 16·21 | 27·4 | — [1] |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 33·5°.
[2] » » » » 33·3°.

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 33·5°.

Tabelle 10.

**System *m*-Nitrophenol—*m*-Phenylendiamin.**

| Menge Phenylendiamin: 4·04 *g* | | | | Menge *m*-Nitrophenol: 6·34 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *m*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 4·04 | 100·0 | 62·1 | 0·00 | 6·34 | 0·0 | 95·0 |
| 0·21 | 4·25 | 95·0 | 59·2 | 0·40 | 6·74 | 5·9 | 89·6 |
| 0·43 | 4·47 | 90·4 | 56·2 | 1·02 | 7·36 | 13·9 | 79·0 |
| 0·88 | 4·92 | 82·1 | 51·2 | 1·39 | 7·73 | 18·0 | 71·4 [1] |
| 1·50 | 5·54 | 72·9 | 59·0 [1] | 2·09 | 8·43 | 24·8 | 73·8 |
| 2·18 | 6·22 | 64·9 | 68·0 | 2·72 | 9·06 | 30·0 | 74·4 |
| 2·99 | 7·03 | 57·4 | 74·5 | 3·39 | 9·73 | 34·8 | 76·9 |
| 3·90 | 7·94 | 50·9 | 79·2 | 4·01 | 10·35 | 38·7 | 79·3 |
| 4·93 | 8·97 | 45·0 | 80·2 | 4·74 | 11·08 | 42·8 | 80·3 |
| 6·69 | 10·73 | 37·6 | 77·0 | 5·60 | 11·94 | 46·9 | 80·0 |
| | | | | 6·48 | 12·82 | 50·5 | 79·1 |
| | | | | 7·71 | 14·05 | 54·9 | 77·1 |

[1] Sekundäre Krystallisation bei 52·0°.

[1] Eutektische Krystallisation.

Menge Nitrophenol: 5·02 *g*

| Zusatz von Phenylen-diamin | Gesamtmenge | Gewichts-prozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
|---|---|---|---|
| 0·55 | 5·57 | 11·0 | 84·7 |
| 1·13 | 6·15 | 18·9 | 71·0 [1] |
| 2·09 | 7·11 | 29·4 | 74·2 |

[1] Eutektische Krystallisation.

Würde im Konzentrationsbereich 77·5 bis 84 Gewichtsprozente Diamin keine neue Verbindung existieren, müßte ein Eutektikum zwischen der äquimolekularen Verbindung und Diamin vorliegen, das dem Schnittpunkt der in Fig. 10 gestrichelt gezeichneten Fortsetzung der Schmelzlinien dieser beiden Bodenkörper entsprechen müßte, der, wie aus Fig. 10 zu sehen ist, etwa bei 47·5° und 81% Diamin liegen müßte. Dies stünde aber mit den oben erwähnten experimentellen Tatsachen im Widerspruch, so daß wir die Existenz einer dritten phenylendiaminreicheren Verbindung im festen Zustande als sicher erwiesen annehmen dürfen. Was ihre Zusammensetzung anlangt, so muß man erwägen, daß der ihr zukommende Ast der Schmelzlinie sehr wenig geneigt gegen die Konzentrationsachse verläuft, und zwar nach der diaminreicheren Seite abfällt. Wir dürfen also annehmen, daß der im Diagramm realisierbare Teil der Schmelzlinie dieser im Schmelzfluß weitgehend dissoziierten Verbindung ganz in der Nähe ihres Schmelzpunktes liegt.

Für die Zusammensetzung dieser Verbindung kommt daher das nächstliegende einfache molekulare Verhältnis der beiden Komponenten in Betracht, das links (also nach der Seite der nitrophenolreichen Mischungen) vom Umwandlungspunkt bei 77·5 Gewichtsprozenten Diamin liegt. Einer Verbindung von 1 Molekül Nitrophenol und 4 Molekülen Diamin entspricht ein Gehalt von 77·4% Diamin. Wir dürfen also annehmen, daß eine Verbindung dieser Zusammensetzung als dritte im behandelten System als Bodenkörper vorliegt, deren Umwandlungspunkt mit ihrem Schmelzpunkt nahezu zusammenfällt. Das Eutektikum der nitrophenolreichsten Verbindung (2 Mole Nitrophenol.1 Diamin) mit reinem Nitrophenol liegt bei 18 Gewichtsprozenten Diamin und 71°, das Eutektikum dieser Verbindung mit der äquimolekularen bei 32% Diamin und rund 74°.

Das System *m*-Nitrophenol—*o*-Phenylendiamin weist, wie aus den in Fig. 11 dargestellten Versuchsergebnissen der Tabelle 11 hervorgeht, eine durch ein Maximum bei 73·9° bei einem Gehalt von 28 Gewichtsprozenten Diamin gehende, also der Verbindung 2 Moleküle *m*-Nitrophenol—1 *o*-Phenylen-

diamin entsprechende Schmelzlinie auf. Das Eutektikum dieser Verbindung mit reinem *m*-Nitrophenol liegt bei 73·5° und rund 18·5 Gewichtsprozenten Diamin. Die zweite in diesem System vorliegende Verbindung zeichnet sich durch ein infolge starker Dissoziation im Schmelzen nahezu horizontales Stück der Schmelzlinie aus, ein Kurvenverlauf, wie er das erste Mal von dem einen von uns für die äquimolekulare Verbindung Naphtalin—*m*-Dinitrobenzol[1] und zum zweiten Male bloß für die äquimolekulare Verbindung β-Naphtylamin—1, 2, 4-Dinitrobenzol von dem einen von uns und G. Grasser[2] beobachtet wurde.

Dieses nahezu horizontale Kurvenstück, das von 45 bis 53 Gewichtsprozent Diamin reicht und einer Temperatur der primären Krystallisation von 63·2 bis 63·1° entspricht, liegt am nächsten der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung beider Stoffe mit 43·7 % Diamin. Zumal, wenn von einem Temperaturabfall dieses Kurvenstückes gesprochen werden kann, dieser nach der phenylendiaminreicheren Seite erfolgt, dürfen wir die äquimolekulare Verbindung als den längs des horizontalen Kurvenstückes vorliegenden Bodenkörper ansprechen. Dieser Verbindung entspricht also ein Umwandlungspunkt bei 45 % Diamin und 63·2° und ein Eutektikum mit *o*-Phenylendiamin bei rund 63·1° und 53 % Diamin.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen vor im System *m*-Nitrophenol—*p*-Phenylendiamin. Außer dem durch ein deutliches Maximum der Schmelzpunktskurve bei 28 Gewichtsprozenten Diamin und 137·8°, das also einer Verbindung von 2 Molekülen Nitrophenol und 1 Molekül Diamin entspricht, liegt, wie aus den in Fig. 12 dargestellten und in Tabelle 12 wiedergegebenen Versuchsresultaten zu ersehen ist, eine zweite phenylendiaminreichere Verbindung vor, die wiederum infolge weitgehender Dissoziation im Schmelzfluß und gleichzeitig geringem Existenzgebiet sich durch ein nahezu horizontales Stück der Schmelzlinie auszeichnet.

---

[1] R. Kremann, Monatsh. f. Chemie, *25*, 1246 (1904).

[2] Monatsh. f. Chemie, *37*, 734 (1916).

Tabelle 11.

**System *m*-Nitrophenol—*o*-Phenylendiamin.**

| Menge *m*-Nitrophenol: 6·05 *g* | | | | Menge *o*-Phenylendiamin: 4·80 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *o*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *m*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 6·05 | 0·0 | 95·0 | 0·00 | 4·80 | 100·0 | 100·0 |
| 0·17 | 6·22 | 2·7 | 92·5 | 0·22 | 5·02 | 95·6 | 98·2 |
| 0·38 | 6·43 | 5·9 | 90·0 | 0·64 | 5·44 | 88·2 | 94·0 |
| 0·85 | 6·90 | 12·3 | 82·5 | 1·33 | 6·13 | 78·3 | 89·0 |
| 1·38 | 7·43 | 18·6 | 73·3 [1] | 2·00 | 6·80 | 70·6 | 83·0 |
| 1·77 | 7·82 | 22·6 | 73·7 | 2·73 | 7·53 | 64·7 | 77·8 |
| | | | | 3·38 | 8·18 | 58·7 | 72·5 |
| | | | | 4·01 | 8·81 | 54·4 | 66·0 |
| | | | | 4·66 | 9·46 | 50·7 | 63·4 |
| | | | | 5·37 | 10·17 | 47·2 | 63·2 |
| | | | | 6·28 | 11·08 | 43·3 | 66·2 |
| | | | | 6·96 | 11·76 | 40·8 | 69·3 |

[1] Eutektische Krystallisation.

| Menge *m*-Nitrophenol: 5·39 *g* | | | | Menge *o*-Phenylendiamin: 1·68 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2·07 | 7·46 | 27·7 | 73·9 | 1·21 | 2·89 | 58·1 | 71·5 |
| 2·69 | 8·08 | 33·3 | 73·7 | 1·27 | 2·95 | 57·0 | 70·0 |
| 3·47 | 8·86 | 39·2 | 70·7 | 1·31 | 3·09 | 54·4 | 67·1 |
| 4·21 | 9·60 | 43·9 | 65·0 | 1·59 | 3·27 | 51·4 | 63·1 |
| 5·20 | 10·59 | 49·1 | 63·2 | 1·92 | 3·60 | 46·7 | 63·1 |
| | | | | 2·50 | 4·18 | 40·2 | 69·1 |
| | | | | 2·75 | 4·43 | 37·9 | 71·3 |
| | | | | 3·15 | 4·83 | 34·8 | 73·1 |

Tabelle 12.

**System *m*-Nitrophenol—*p*-Phenylendiamin.**

| Menge *m*-Nitrophenol: 5·73 *g* | | | | Menge *p*-Phenylendiamin: 3·35 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von *p*-Phenylendiamin | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von *m*-Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 5·73 | 0·0 | — | 0·00 | 3·35 | 100·0 | 139·2 |
| 0·07 | 5·80 | 1·2 | 94·2 | 0·18 | 3·53 | 94·0 | 136·5 |
| 0·31 | 6·04 | 5·1 | 105·0 [1] | 0·28 | 3·63 | 92·3 | 134·9 |
| 0·76 | 6·49 | 11·7 | 125·5 | 0·57 | 3·88 | 86·3 | 131·5 |
| 1·23 | 6·96 | 17·7 | 133·5 | 0·85 | 4·20 | 79·7 | 127·1 |
| 1·98 | 7·71 | 25·7 | 137·8 | 1·27 | 4·62 | 72·5 | 120·8 [1] |
| 2·53 | 8·26 | 30·6 | 137·8 | 1·58 | 4·93 | 67·9 | 115·5 |
| 3·10 | 8·83 | 34·5 | 136·6 | 2·25 | 5·60 | 59·8 | 112·0 [2] |
| 3·88 | 9·61 | 40·4 | 133·5 | 2·90 | 6·25 | 53·6 | 121·1 |
| 5·07 | 10·80 | 47·0 | 127·5 | 3·59 | 6·94 | 48·3 | 126·5 |
| 5·83 | 11·56 | 50·4 | 124·1 | 4·19 | 7·54 | 44·4 | 130·1 |
| | | | | 4·63 | 7·98 | 42·0 | 132·0 |
| | | | | 5·90 | 9·25 | 36·2 | 135·5 |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 93·2°.

[1] Sekundäre eutektische HP bei 110·9°.
[2] » » » » 110·0°.

Menge *p*-Phenylendiamin: 3·50 *g*

| Zusatz von Nitrophenol | Gesamtmenge | Gewichts-prozente Diamin | Temperatur der primären Krystallisation |
|---|---|---|---|
| 1·51 | 5·01 | 69·8 | 118·0 [1] |
| 1·69 | 5·19 | 67·5 | 115·0 [1] |
| 1·85 | 5·35 | 65·4 | 112·0 [1] |
| 2·07 | 5·57 | 62·8 | 111·2 |
| 2·19 | 5·69 | 61·5 | 111·2 |
| 2·40 | 5·90 | 59·3 | 112·3 [1] |
| 2·56 | 6·06 | 57·8 | 115 |
| 2·89 | 6·39 | 54·8 | 119·0 |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 110·9°.

Da der Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Molekül Nitrophenol und 2 Molekülen Diamin gerade der eine Endpunkt dieses Kurvenstückes entspricht, die Zusammensetzung der übrigen einfacher zusammengesetzten Verbindungen aber mehr oder minder weit außerhalb dieser Kurve fällt, scheint es erlaubt, für die Zusammensetzung dieser zweiten phenylendiaminreicheren Verbindung die Zusammensetzung von 1 Molekül Nitrophenol und 2 Molekülen Diamin anzusprechen. Diese Verbindung scheidet sich also primär von ihrem Schmelzpunkt bei 112° und 60·8 Gewichtsprozenten Diamin bis zu ihrem Eutektikum bei 111° und 64·5 % Diamin ab.

Vergleicht man in beiden letztgenannten Systemen von *m*-Nitrophenol mit *o*-, beziehungsweise *p*-Phenylendiamin den Beständigkeitsgrad der beiden in je einem System vorliegenden Verbindungen, so sieht man, daß jeweils die nitrophenolreichere Verbindung (je 2 Moleküle Nitrophenol und 1 Molekül Diamin) eine geringere Abflachung des Maximums der Schmelzlinie, also eine geringere Dissoziation im Schmelzfluß erleidet, als es der Fall ist bei den jeweiligen beiden phenylendiaminreicheren Verbindungen (1 Molekül *m*-Nitrophenol. 1 Molekül *o*-Phenylendiamin, beziehungsweise 1 Molekül *m*-Nitrophenol. 2 Moleküle *p*-Phenylendiamin), die sich nach Obigem durch weitgehende Dissoziation im Schmelzfluß auszeichnen (horizontales Kurvenstück).

Man kann also sagen, daß in den beiden Systemen die nitrophenolreicheren Verbindungen sich unter größerer Affinitätsäußerung bilden als die phenylendiaminreicheren.

# Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden

I. Mitteilung

## Die Untersuchung der Reaktion $(C_6H_5 \cdot CO)_2O + C_6H_5CONH_2 \rightarrow 2\,C_6H_5COOH + C_6H_5CN$ vermittels phasentheoretischer Methoden

Von

Robert Kremann und Max Wenzing

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1917)

Gelegentlich von Versuchen, die Frage, ob Säureanhydride und Säureamide Verbindungen im festen Zustande geben, durch Aufnahme des Zustandsdiagrammes Benzoesäureanhydrid—Benzamid zu entscheiden, haben wir die Beobachtung gemacht, daß die Temperatur der primären Erstarrung in diesem System abhängig ist von der Erhitzungsdauer und der Temperatur der Überhitzung der Schmelze. Mit steigender Temperatur der Überhitzung über den wahren primären Erstarrungspunkt und steigender Erhitzungsdauer sinkt die Temperatur der primären Krystallisation in steigendem Maße. Wir müssen also schließen, daß sich zwischen den beiden Teilkomponenten dieses Systems eine Reaktion vollzieht in dem Sinne, daß die totale Molekülzahl des Systems mit steigendem Fortschritt der Reaktion in steigendem Maße zunimmt, wodurch die Abscheidungstemperatur des primär krystallisierenden Stoffes in steigendem Maße herabgesetzt wird.

Es lag nun nahe, als die sich hier abspielende Reaktion die Benzonitrilbildung aus Benzoesäureanhydrid und Benzamid unter gleichzeitiger Bildung von Benzoesäure anzusprechen und in der Tat konnten wir nach längerem Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Benzoesäureanhydrid und Benzamid bei 98° Benzoesäure und Benzonitril nachweisen.

Bei der Temperatur von 98°, bei der sowohl eine äquimolekulare Mischung von Benzoesäureanhydrid mit Benzamid, als eine Mischung von 2 Molekülen Benzoesäure und 1 Molekül Benzonitril (das Endprodukt bei quantitativem Umsatz) flüssig sind, läßt der Fortgang der Reaktion in homogenem System bequem durch Bestimmung der Punkte der primären Krystallisation messend verfolgen und verläuft die Reaktion sowohl bei 98° als auch bei 123° ohne irgendwelche Neben- oder Verschmierungsreaktionen, die Reaktionsschmelze bleibt klar und ungefärbt bis zum Ende der Reaktion. Zwecks Verfolgung der Geschwindigkeit dieser Reaktion ist es nötig, aus der jeweiligen Temperatur der primären Erstarrung auf den Grad des Umsatzes, also auf die in Molbrüchen ausgedrückte noch vorhandene Menge von Benzamid und Benzoesäureanhydrid schließen zu können. Eine einfache Überlegung führt zur geeigneten Beziehung beider Größen.

Beim Umsatz einer äquimolekularen Mischung von Benzamid und Benzoesäureanhydrid bildet sich eine stetig steigende Menge eines binären Gemisches von, für sich betrachtet, konstantem Verhältnis von 2 Molekülen Benzoesäure und 1 Molekül Benzonitril. Die Reaktionsbahn durchläuft also sämtliche quaternären Mischungen von Benzamid, Benzoesäureanhydrid, Benzoesäure und Benzonitril, in denen einerseits das molekulare Verhältnis von Benzamid und Benzoesäureanhydrid konstant 1 : 1, andrerseits das von Benzoesäure und Benzonitril konstant 2 : 1 ist. Es wechselt also nur das gegenseitige Verhältnis der beiden für sich betrachtet stets konstant zusammengesetzten binären Gemische von Benzamid und Benzoesäureanhydrid (*A*) einerseits, von Benzoesäure und Benzonitril *(B)* andrerseits. Eine solche Mischungsreihe der ausschließlich hier in Frage kommenden Stoffe entspricht einem ebenen Schnitt durch ein pseudoternäres Temperatur-Konzentrationsraummodell eines

pseudoternären Systems, das aus Benzamid, Benzoesäureanhydrid und als drittem Stoff aus einer konstant zusammengesetzten binären Mischung von 2 Molen Benzoesäure und 1 Mol Benzonitril sich aufbaut. Ein durch die dieser konstant zusammengesetzten Mischung entsprechenden Ordinate einerseits, durch die einer äquimolekularen binären Mischung von Benzamid und Benzoesäureanhydrid andererseits gelegter ebener Schnitt, der also in der Ebene auf einem Zweikoordinatensystem leicht darstellbar ist, gibt uns die Kurven der primären Krystallisation aller dieser quaternären Mischungen wieder. Diese Kurven stellen aber gleichzeitig die Reaktionsbahn dar, die eine äquimolekulare Mischung von Benzamid und Benzoesäureanhydrid bei ihrem Umsatz in die Mischung von 2 Molekülen Benzoesäure und 1 Molekül Benzonitril durchlaufen muß.

Wir haben uns nun eine Reihe solcher Mischungen von Benzamid, Benzoesäureanhydrid, Benzoesäure und Benzonitril hergestellt, in denen das Verhältnis von Benzamid zu Benzoesäureanhydrid konstant 1 : 1 und das Verhältnis Benzoesäure zu Benzonitril konstant 2 : 1 war und das gegenseitige Verhältnis dieser beiden binären konstant zusammengesetzten Mischungen von 10 zu 10 Molekülprozenten wechselte. Nach vorsichtigem raschen Aufschmelzen dieser quaternären Mischungen unter Vermeidung jedweder Überhitzung haben wir die Temperaturen der primären Krystallisation derselben bestimmt, und zwar innerhalb eines Zeitintervalles, in welchem die oben besprochene Reaktion zwischen Benzamid und Benzoesäureanhydrid praktisch in kaum nennenswertem Betrag eintreten konnte, so daß die beobachteten Temperaturen mit einiger Sicherheit als wahre Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig im Falle des Nichteintretens einer Reaktion angesprochen werden konnten. Fig. 1 gibt diese Temperaturen der primären Krystallisation der erwähnten Mischungen in Abhängigkeit von dem gegenseitigen Verhältnis der beiden oben erwähnten binären Teilgemische *A* und *B* wieder. Die Pfeile geben die Richtung der Reaktionsbahn an, die die äquimolekulare Mischung von Benzamid und Benzoesäureanhydrid bei deren gegenseitigem Umsatz in eine Mischung von 2 Molekülen Benzoesäure und 1 Molekül Benzonitril durchläuft, d. h. man

kann aus dieser in Fig. 1 dargestellten »analytischen« Kurve, wie wir sie ein für allemal nennen wollen, aus jeder nach bestimmter Reaktionsdauer ermittelten Temperatur der primären Krystallisation den zugehörigen Grad des Umsatzes in Molbrüchen ablesen, wobei man sich vor Augen zu halten hat, daß längs $AC$ primär Benzamid, längs $BC$ primär Benzoesäure zur Abscheidung kommt. Der Schnittpunkt beider Kurven, der gemeinsamer Krystallisation von Benzamid und Benzoesäure entspricht, stellt also einen Punkt der binären eutektischen

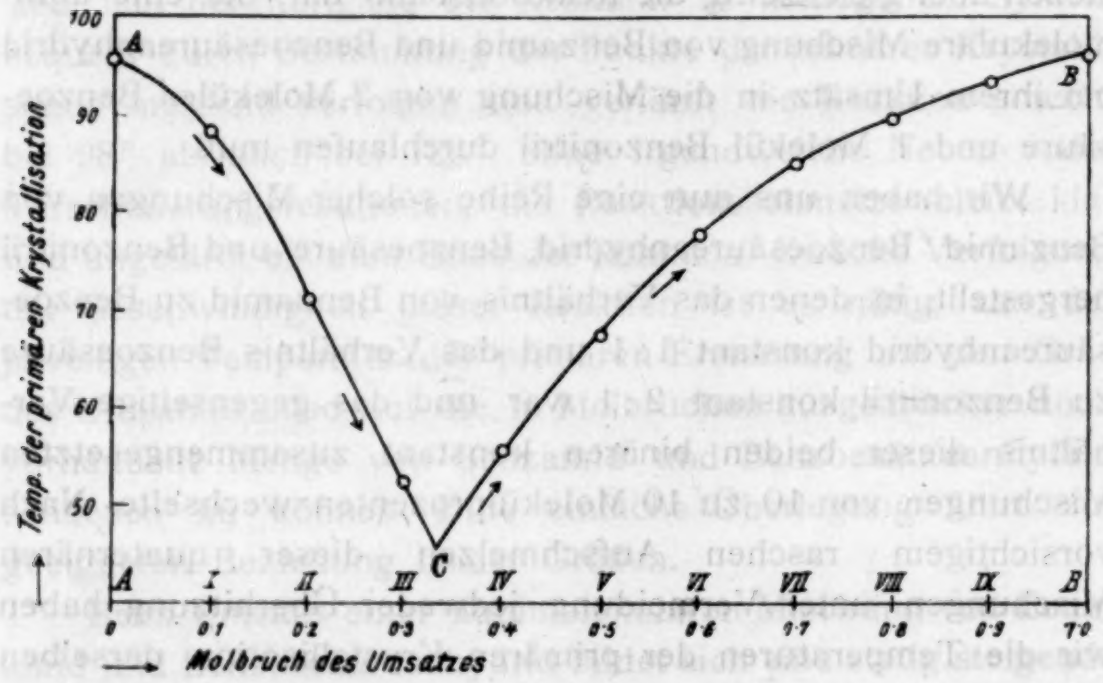



Fig. 1.

Kurve dieser beiden genannten Bodenkörper dar, die im gesamten Vierstoffsystem unter Temperaturfall in eine ternäre eutektische Kurve mündet und schließlich im quaternären Eutektikum bei gleichzeitigem Auftreten von Benzoesäureanhydrid und Benzonitril im festen Zustande enden würde. Nach Festlegung dieser analytischen Tatsachen haben wir nun je eine äquimolekulare Mischung von Benzamid und Benzoesäureanhydrid verschieden lange Zeiten im Thermostaten bei 98° und — zwecks Feststellung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion auch bei 123° — erhitzt und dann rasch die Temperatur der primären Krystallisation ermittelt. Fig. 2 gibt die Abhängigkeit derselben von der Reaktionsdauer, also die

experimentell bestimmten Reaktionsbahnen für Temperaturen von 98°, beziehungsweise 123° wieder.

Durch Erhitzen einer Mischung von 2 Molekülen Benzoesäure und 1 Molekül Benzonitril wurde festgestellt, daß die Temperatur der primären Krystallisation dieser Mischung auch nach längerer Zeit praktisch konstant bleibt, die inverse Reaktion die Anhydrisierung von Benzoesäure durch Benzonitril nur in untergeordnetem Maße (1 Mol-% nicht übersteigend) von statten geht. Man kann also sagen, daß die Reaktion der

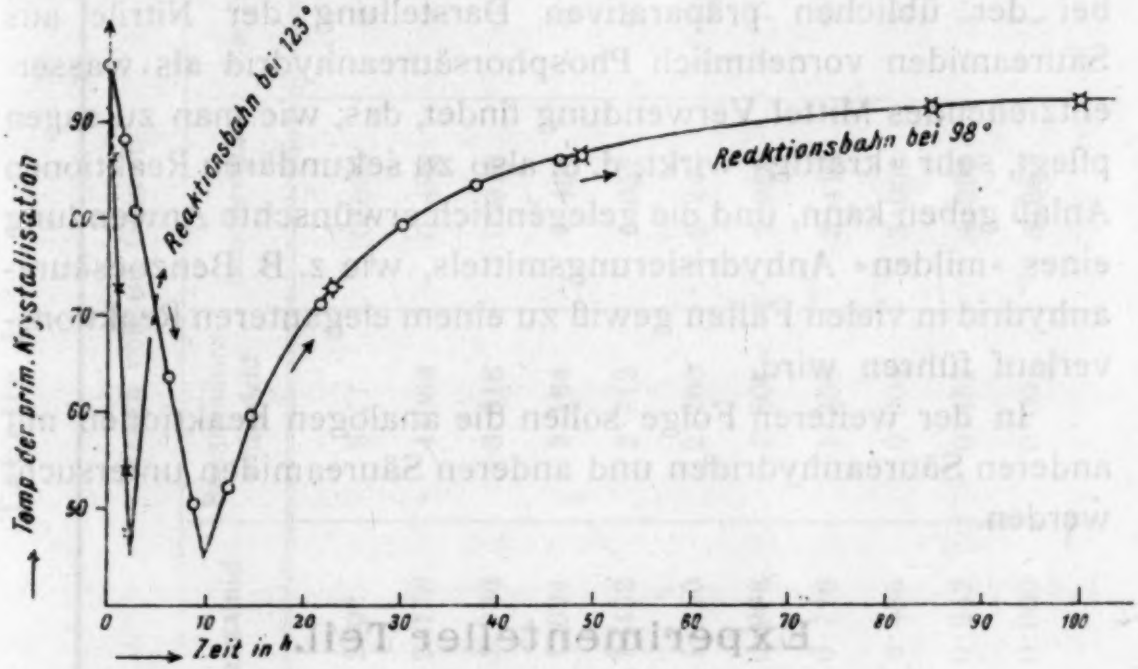



Fig. 2.

Benzonitrilbildung aus Benzoesäureanhydrid und Benzamid praktisch vollständig verläuft, und zwar, wie wir zeigen konnten, als eine Reaktion zweiter Ordnung, indem die Werte von $k$ in der Beziehung

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

innerhalb der Fehlergrenze dieser Methode konstant waren.

Diese Tatsache der Konstanz von $k$ über nahezu das gesamte Umsatzgebiet — es wurde der Umsatz bis auf 85% des Gesamtumsatzes verfolgt — ist insoferne von Interesse, als die Reaktion im höchstmöglichst konzentrierten System,

in der Schmelze der reagierenden Stoffe, ohne jedwedes Lösungsmittel verläuft. Die Werte von $k$ betragen (für $a = 1$) bei 98° 0·053 im Mittel, bei 123° 0·24 im Mittel, der Temperaturkoeffizient der Reaktion für 10° beträgt demnach 1·8.

Man sieht aus den mitgeteilten Versuchen, daß auch die Methoden der Phasenlehre geeignet sind, mit Erfolg in die Bresche zu treten als Ergänzung zu den an Zahl so dürftigen analytischen Methoden der präparativen organischen Chemie. Für dieses Spezialgebiet der Chemie dürfte das Ergebnis der vorliegenden Arbeit auch insoferne von Interesse sein, weil bei der üblichen präparativen Darstellung der Nitrile aus Säureamiden vornehmlich Phosphorsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel Verwendung findet, das, wie man zu sagen pflegt, sehr »kräftig« wirkt, d. h. also zu sekundären Reaktionen Anlaß geben kann, und die gelegentlich erwünschte Anwendung eines »milden« Anhydrisierungsmittels, wie z. B. Benzoesäureanhydrid in vielen Fällen gewiß zu einem eleganteren Reaktionsverlauf führen wird.

In der weiteren Folge sollen die analogen Reaktionen mit anderen Säureanhydriden und anderen Säureamiden untersucht werden.

## Experimenteller Teil.

Zur Ausarbeitung der analytischen Kurve haben die nachstehenden Mischungen, wie sie in Tabelle 1 mitgeteilt sind, hergestellt und die zugehörigen Punkte der primären Krystallisation bestimmt.

Die Zusammensetzung dieser Mischungen war, wie man sieht, so gewählt, daß, ausgehend von einer äquimolekularen Mischung von Benzoesäureanhydrid und Benzoesäure $A$, je 0·1 Mol, d. i. 10 Mol-% derselben schrittweise ersetzt wurden durch die gleiche Menge einer Mischung von 2 Molekülen Benzoesäure und 1 Molekül Benzonitril.

Die drei festen von den vier Stoffen kamen im feinstgepulverten Zustande in Verwendung, um ein rasches Aufschmelzen ohne Überhitzung zu ermöglichen und so den Verlauf der Reaktion im Schmelzfluß praktisch hintanzuhalten.

Tabelle 1.

| Bezeichnung der Mischung | Zusammensetzung in Molbrüchen, bezogen auf die Teilgemische | | Menge von (in Gramm) | | | | Temperatur der primären Krystallisation im Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *A* | *B* | Benzamid | Benzoesäure-anhydrid | Benzoesäure | Benzonitril | |
| *A* | 1·0 | 0·0 | 2·02 | 3·77 | 0·000 | 0·000 | 95·5 |
| I | 0·9 | 0·1 | 2·178 | 4·068 | 0·488 | 0·206 | 88·5 |
| II | 0·8 | 0·2 | 1·936 | 3·616 | 0·976 | 0·412 | 71·0 |
| III | 0·7 | 0·3 | 1·694 | 3·164 | 1·464 | 0·618 | 52·5 |
| IV | 0·6 | 0·4 | 1·452 | 2·712 | 1·952 | 0·824 | 55·0 |
| V | 0·5 | 0·5 | 1·210 | 2·260 | 2·440 | 1·030 | 67·5 |
| VI | 0·4 | 0·6 | 0·968 | 1·808 | 2·928 | 1·236 | 77·5 |
| VII | 0·3 | 0·7 | 0·726 | 1·356 | 3·416 | 1·442 | 85·0 |
| VIII | 0·2 | 0·8 | 0·484 | 0·904 | 3·904 | 1·678 | 89·5 |
| IX | 0·1 | 0·9 | 0·242 | 0·452 | 4·392 | 1·854 | 93·5 |
| *B* | 0·0 | 1·0 | 0·000 | 0·00 | 3·66 | 1·55 | 96·5 |

Daß dies uns in der Tat gelang, zeigt die Beobachtung, daß unter den von uns eingehaltenen Vorsichtsmaßregeln eine wiederholte Bestimmung innerhalb einer Versuchszeit von 5 Minuten stets zum gleichen Werte der Temperatur der primären Krystallisation führte, die aufeinander folgenden Bestimmungen keinen »Gang« zeigten, wie es im Falle eines merklichen Reaktionsverlaufes der Fall sein müßte.

Wir dürfen also die in Tabelle 1 angegebenen Punkte als die wahren Gleichgewichtstemperaturen fest/flüssig ansprechen, für den Fall, daß die betrachteten vier Stoffe als solche nebeneinander bestehen, ohne daß sie infolge einer Reaktion ihre gegenseitige Konzentration ändern.

Was nun die Bestimmung der Temperaturpunkte selbst anlangt, so wurde einmal, um rasch arbeiten zu können, zum zweiten, weil die primäre Krystallisation in den Vierstoffmischungen unter raschem Temperaturfall von statten geht, die Punkte primärer Krystallisation auf den Zeitabkühlungskurven also wenig scharf zum Ausdruck kommen, auf die Aufnahme von Zeitabkühlungskurven als untunlich verzichtet, und die Punkte des Auftretens der ersten Krystalle als die Gleichgewichtstemperaturen fest/flüssig angesprochen, wobei wir durch Anwesenheit geeigneter Impfkeime für die Vermeidung von Unterkühlung Sorge trugen. Man erhält so bei der subjektiven Beobachtung ein Temperaturintervall, begrenzt durch die Temperatur der beginnenden Krystallisation vom Rande der Gefäßwände her und der Temperatur der deutlichen Trübung der Schmelze durch Krystallisation auch im Innern der Schmelze, das meist innerhalb von 1° bis 0·5° lag.

Wir haben den Mittelwert dieses Intervalls als die richtige Temperatur angesehen. Die Mittelwerte mehrerer solcher Mittelwertsbestimmungen sind in der Tabelle 1 in der letzten Spalte eingetragen.

Ein allfälliger kleiner Fehler, der bei dieser subjektiven Bestimmung gemacht wird, fällt bei der Verwendung der aus diesen Zahlen konstruierten analytischen Kurve (Fig. 1) zur Bestimmung der jeweiligen Konzentration eines Reaktionsgemisches zu verschiedenen Zeiten in Fortfall, weil auch im letzteren Falle die subjektiv gleichartige Temperaturbestimmung

der Temperatur der primären Krystallisation eingehalten wurde.

Nach Festlegung dieser »analytischen Kurve« haben wir eine äquimolekulare Mischung von Benzamid (2·02 *g*) und Benzoesäureanhydrid (3·77 *g*) in einem Kochthermostaten mit siedendem Wasser, der sich auf 98° konstant einstellte, erhitzt und nach verschiedenen Zeiten jeweils die Temperaturen der primären Krystallisation als Maß des jeweiligen Umsatzes bestimmt.

Die angewendete Reaktionstemperatur von 98° ist die niedrigste der hier zweckmäßigerweise anzuwendenden Temperaturen, weil die Anfangs-, beziehungsweise Endmischung bei 95·5°, beziehungsweise 96·5° schmilzt, man also bei Anwendung niedrigerer Temperaturen zeitweilig in heterogenen Systemen arbeiten würde.

Es kamen zwei Serien von Versuchen in Betracht. Bei der einen befand sich die Reaktionsmischung in den für Gefrierpunktsbestimmungen üblichen Gefäßen, die während der ganzen Reaktionsdauer einen Rührer und Thermometer trugen.

Bei diesen Versuchen ist die Möglichkeit der Destillation in die oberen Gefäßteile und damit von Konzentrationsänderungen im Schmelzfluß denkbar, die das Endresultat fälschen könnten.

Zur Kontrolle haben wir daher eine zweite Serie von Versuchen im »geschlossenen Gefäß«, bei denen also während der Reaktion das gesamte Reaktionsgefäß in der Thermostatenflüssigkeit untertauchte und die Einführung des Thermometers und Rührers erst vor der Temperaturablesung erfolgte.

In diesem letzteren Falle war natürlich für jede Reaktionsdauer eine neue Einwägung der äquimolekularen Mischung von Benzamid und Anhydrid nötig. Tabelle 2 gibt die diesbezüglichen Versuchsdaten bei 98° wieder. In der ersten Spalte sind die Reaktionszeiten in Stunden, in der zweiten die Temperaturen der primären Krystallisation eingetragen.

Wie man aus der graphischen Darstellung in Fig. 2, wo die Abhängigkeit der primären Krystallisation des Reaktionsgemisches von der Reaktionsdauer dargestellt ist und die

Versuchsdaten der ersten Serie mit o, die der zweiten im »geschlossenen Gefäß« mit ✧ eingetragen sind, sieht, fällt bis zu Reaktionszeiten von zirka 50 Stunden der oben erwähnte, in das Bereich der Möglichkeit gezogene Fehler der Verdampfung nicht ins Gewicht, indem die Versuche beider Serien in die gleiche Reaktionsbahn fallen. Bei Reaktionszeiten über 50 Stunden beobachtet man allerdings, daß die Temperaturen der primären Krystallisation des Reaktionsgemisches etwas höher liegen, als sie bei den Versuchen der zweiten Serie beobachtet wurden. Wir haben daher zur Konstruktion der Reaktionsbahn für längere Reaktionszeiten daher nur die Versuche der zweiten Serie im »geschlossenen Gefäß« verwertet.

Tabelle 2.

| | $t$ Zeit in Stunden | Temperatur der primären Krystallisation | $x$ | $(a-x)$ | $k = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 95·5 | 0·00 | 1·00 | — |
| | 1·8 | 88·5 | 0·10 | 0·90 | [0·062] |
| | 3·2 | 81·0 | 0·15 | 0·85 | 0·055 |
| | 6·2 | 63·5 | 0·245 | 0·775 | 0·052 |
| | 9·0 | 50·0 | 0·31 | 0·69 | 0·050 |
| | 12 | 52·0 | 0·375 | 0·625 | 0·050 |
| | 15 | 59·5 | 0·43 | 0·57 | 0·050 |
| | 22 | 71·0 | 0·53 | 0·47 | 0·051 |
| | 30 | 79·0 | 0·615 | 0·385 | 0·053 |
| | 37·5 | 83·0 | 0·67 | 0·33 | 0·054 |
| | 46·1 | 86·0 | 0·71 | 0·29 | 0·053 |
| Versuche im »geschlossenen Gefäß« | 23 | 72·5 | 0·545 | 0·455 | 0·052 |
| | 48 | 86·0 | 0·715 | 0·285 | 0·052 |
| | 85 | 91·0 | 0·825 | 0·175 | 0·055 |
| | 100 | 92·0 | 0·85 | 0·15 | 0·057 |

Aus den in der zweiten Spalte der Tabelle 2 mitgeteilten Temperaturen der primären Krystallisation lassen sich mittels der analytischen Kurve Fig. 1 die zu verschiedenen Zeiten umgesetzten Mengen $x$ des Reaktionsgemisches in Molbrüchen

ablesen (dritte Spalte der Tabelle 2) und aus den Werten von $x$ die Mengen des unveränderten Reaktionsgemisches $(a-x)$ (vierte Spalte der Tabelle 2) berechnen, indem $a = 1$ zu setzen ist. Von längerer Reaktionsdauer (über 100 Stunden) an entsprechen bei dem zur Zeitachse asymptotischen Verlauf der Reaktionsbahn, also gegen Ende der Reaktion, verhältnismäßig großen Zeiten nur verhältnismäßig geringe Temperaturanstiege. Hier macht also ein kleiner Temperaturfehler einen prozentuell großen Fehler in dem ihr entsprechenden Konzentrationsbetrag aus, weshalb wir von einer zeitlichen Verfolgung der Reaktion von einem Umsatz von 85% an Abstand nahmen. Daß gleichwohl die Reaktion praktisch vollständig bis zu Ende geht, haben wir daraus erschlossen, daß bei längerer Reaktionsdauer schließlich ein Punkt der primären Krystallisation zwischen 96·5 und 97° erreicht wird, der also einer Mischung von 2 Molekülen Benzoesäure und 1 Molekül Benzonitril entspricht.

Andrerseits haben wir den allfälligen Eintritt der inversen Reaktion, der Anhydrisierung von Benzoesäure durch Benzonitril untersucht, indem wir eine Mischung von 2 Molekülen Benzoesäure (3·66 *g*) und 1 Molekül Benzonitril (1·55 *g*) verschieden lange Zeiten erhitzten und die Temperaturen der primären Krystallisation in der oben angegebenen Weise bestimmten. Es ergab sich:

| Zeit (in Stunden) | Temperatur der primären Krystallisation |
|---|---|
| 0 | 96·5 |
| 2 | 96·2 |
| 6 | 96·5 |
| 12 | 96·7 |
| 36 | 97·0 |

Es geht also auch aus diesen Zahlen hervor, daß die Reaktion zwischen Benzamid und Benzoesäureanhydrid praktisch vollständig verlaufen muß, eine nennenswerte Anhydrisierung von Benzoesäure durch Benzonitril nicht stattfindet (wenn, so nicht über 1%), indem innerhalb der Fehlergrenze der Punkt der primären Krystallisation dieses Gemisches konstant bleibt, auch nach längerer Erhitzungsdauer.

Es erscheint demnach erlaubt, zur Prüfung der Ordnungszahl der untersuchten Reaktion die Formel

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

anzuwenden. Da die Werte von $k$ in dieser Formel, wie die letzte Spalte der Tabelle 2 es zeigt, im Hinblick auf die Fehlergrenzen in der hier angewendeten Methode der Konzentrationsbestimmung eine befriedigende Konstanz aufweisen, so dürfen wir schließen, daß die Benzonitrilbildung aus Benzamid und Benzoesäure nach der zweiten Ordnung verläuft. Es fällt nur der erste Wert von $k$ zu kleinen Zeiten, wo sich die Fehler häufen, heraus, und gegen Ende der Reaktion ist aus ähnlichen Gründen ein leichtes Ansteigen von $k$ zu beobachten. Im Mittel hat bei dieser Temperatur $k^h_{98°}$ den Wert 0·053.

In ganz analoger Weise haben wir die Reaktion bei einer Temperatur von 123° verfolgt, um ihren Temperaturkoeffizienten festzustellen. Tabelle 3 gibt die Versuchsresultate wieder.

Tabelle 3.

| Zeit in Stunden | Temperatur der primären Krystallisation | $x$ | $a-x$ | $k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 95·7 | 0·00 | 1·00 | — |
| $^1/_2$ | 86·5 | 0·11 | 0·89 | 0·25 |
| 1 | 72·0 | 0·20 | 0·80 | 0·25 |
| $1^2/_3$ | 54·5 | 0·29 | 0·71 | 0·25 |
| 2 | 47·7 | 0·325 | 0·675 | 0·24 |
| $2^1/_2$ | 49·0 | 0·36 | 0·64 | 0·22 |
| $3^1/_2$ | 61·0 | 0·44 | 0·56 | 0·22 |

Die Reaktionsbahn, die in Fig. 2 graphisch dargestellt ist, wurde etwa bis zum halben Umsatz verfolgt. Die Konstante der Geschwindigkeit beträgt hier $k^h_{123} = 0·24$ im Mittel, der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit dieser Reaktion für 10° rund 1·8.

# Zur Kenntnis der Überwallungsharze

(IX. Abhandlung)

Von

Max Bamberger und Herbert v. Klimburg

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1917)

## I. Das Überwallungsharz der Zirbe.

Es wurde bereits in einer Reihe von Mitteilungen über die Zusammensetzung der Überwallungsharze der Schwarzföhre, Fichte und Lärche berichtet.[1] Gelegentlich einer Exkursion in das Aferertal (Palmtschoss), Südtirol, konnte eine kleine Quantität des Harzes der Zirbe gesammelt werden, welches die typischen Eigenschaften der Überwallungsharze aufwies.

Herr Prof. Dr. F. Krasser hatte die besondere Güte, die naturhistorische Charakterisierung des in Rede stehenden Rohstoffes im Nachfolgenden zusammenzufassen.

---

[1] 1. M. Bamberger, Monatshefte für Chemie, *12*, 441, (1891).
2. » » ebenda, *15*, 505, (1894).
3. M. Bamberger und A. Landsiedl, ebenda, *18*, 481, (1897).
4. » » » » » » *20*, 647, (1899).
5. » » » » » » *20*, 755, (1899).
6. » » » E. Vischner, » *21*, 564, (1900).
7. » » » » » » *21*, 949, (1900).
H. Hermann, ebenda, *23*, 1022, (1902).
8. M. Bamberger und H. Renezeder, ebenda, *24*, 209, (1903).

**Überwallungsharz der Zirbe.**

»Krümelige, bis tränenartige oder krustige Überzüge auf und zwischen den Borkeschuppen von bernsteingelber Farbe, deren rauhe Oberfläche schließlich meist weiß bestäubt erscheint.

Mikroskopischer Befund:

Im auffallenden Lichte. Häufungen kleiner milchweißer Körner und Kryställchen und größerer topasgelber Krystalle. Die weißen Kryställchen sitzen den gelben oft undeutlich geformten großen Krystallen auf und sind auch zwischen letztere gelagert.

Im durchfallenden Lichte.

1. Der zähflüssige Balsam: In homogener Grundmasse sind Körnchen- und Nadelgruppen, sowie teils unregelmäßige, teils regelmäßige Täfelchen erkennbar. Die Täfelchen selbst sind von körniger oder körnig-nadeliger Struktur. Vereinzelt werden wetzsteinförmige Krystalle beobachtet. Als accessorische Elemente finden sich Pilzhyphen, Pilzsporen, auch Rindenalgen, Moosprotonemen und Koniferenpollen, sowie Staubpartikelchen. Im dunklen Gesichtsfelde des Polarisationsmikroskops erscheinen die Harzelemente teils in bläulicher, teils in gelblicher Färbung.

2. Die härteste bernsteingelbe Masse: In Luft präpariert erweist sie sich, im durchfallenden Lichte betrachtet, als ein Konglomerat aus großen Schollen verschiedener Gestalt, die von feinen Nädelchen und Krümelchen bedeckt sind. Schon bei Abstellung des Spiegels, also im dunklen Gesichtsfeld und bei auffallendem Lichte, tritt die gelbe Färbung der Schollen und die milchweiße ihrer Bedeckungsgebilde hervor.

Wird als Beobachtungsmedium für die mikroskopische Betrachtung des Überwallungsharzes der Zirbe Terpentinöl oder Zirbelkieferöl (Muster von Brüder Unterweger, Tirol 1894) in Anwendung gebracht, so treten die geschilderten, morphologischen Verhältnisse scharf hervor. Im polarisierten Lichte erscheinen die Bedeckungskryställchen sehr hell und in verschiedenen Polarisationsfarben, die großen Krystalle hingegen matt.

Schwefelsäure bewirkt keinerlei Farbenreaktion der Harzkonstituenten. Das Harzpulver ändert an der Luft seine gelblichweiße Farbe nicht.

Im Harze vorkommende rote oder rotbraune Partikelchen sind stets als Fremdkörper erkennbar und spärlich.«

### Aufarbeitung des Zirbenharzes.

Zur Untersuchung wurden zirka 5 *kg* des oben beschriebenen Harzes verwendet.

Das Rohharz hatte einen angenehmen aromatischen Geruch, der an Vanilin und vielleicht auch an etwas freie Buttersäure erinnerte. Besonders im gepulverten Zustande trat letzterer Geruch stärker hervor.

Das Reinharz, das durch Lösen des Rohharzes in Alkohol und Eingießen dieser Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser erhalten wurde, ist beinahe weiß. Durch Einwirkung des Lichtes wird es bald rotgefärbt und ist nach zirka zwei Tagen dunkelrotbraun. Diese Farbenänderungen treten schneller in trockenem als im feuchten Zustande auf. Im Vakuumexsikkator ist es bereits nach wenigen Stunden rotbraun.

Der Schmelzpunkt des Harzes liegt bei zirka 70°. Es löst sich leicht in Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Tetrachloräthan und teilweise in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Die Säure- und Jodzahl wurde nach der Methode von Schmidt und Erban[1] ermittelt. An eine Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl konnte nicht gedacht werden, da die alkalische Lösung des Harzes so dunkel gefärbt war, daß ein Titrieren ausgeschlossen oder zumindest höchst ungenau gewesen wäre.

Säurezahl ..... 127
Jodzahl ..... 112 (und 78·4)

Die Jodzahl zeigte starke Schwankungen. Bei den natürlichen bernsteingelben und auch etwas dunkler gefärbten

[1] Monatshefte für Chemie, 7, 655, (1886).

Harztropfen betrug sie 112, hingegen hatte das reine ausgekochte Harz die geringere Jodzahl von nur 78·4.

Der Gehalt an Methoxyl ist im Zirbenharz ein geringerer als in den anderen Überwallungsharzen.

In 1000 Teilen Überwallungsharz sind Teile Methoxyl:

1. Zirbe ..... 13
2. Fichte ..... 30—35
3. Lärche ..... 45
4. Schwarzföhre ..... 50—55

Um zu ermitteln, ob das Harz beim Kochen mit Wasser an dieses Substanzen abgibt, wurde es samt der Borke mit diesem übergossen und längere Zeit gekocht, die Lösung vom geschmolzenen Harz und der Borke abfiltriert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieben viele kleine, gut ausgebildete Krystalle, die sichelförmig gekrümmt und garbenartig verwachsen waren. Neben diesen Krystallen waren noch andere Formen vorhanden.

Zur Darstellung einer größeren Menge dieses Rückstandes wurde nun die ganze oben erwähnte Menge von 5 *kg* aufgearbeitet. Ein Trennen des Harzes von der Borke auf mechanischem Wege war ausgeschlossen, da das Harz über diese und zwischen dieser verteiit war. Daher wurde das Harz samt der Borke mit zirka 10 *l* (95 %) Alkohol übergossen, einige Tage stehen gelassen und hierauf die Lösung von der Rinde abfiltriert. Aus dem Filtrat konnte der Alkohol in mehreren Partien durch Einleiten von Wasserdampf entfernt werden, durch welche Operation das Harz am Boden des Kolbens als lichte, braunrote, geschmolzene Masse abgeschieden wurde. Mit dem Einleiten von Wasserdampf wurde aufgehört, als das aus dem Kolben übergehende Destillat nicht mehr nach Alkohol roch, sondern nur mehr ein Geruch nach Terpentin oder Latschenöl wahrzunehmen war. Die über dem geschmolzenen Harz befindliche wässerige Lösung wurde abfiltriert und für sich untersucht. Diese sei mit *A*, das geschmolzene Harz mit *B* bezeichnet.

### Aufarbeitung von *A*.

Aus der wässerigen Lösung schied sich nach kurzem Stehen ein harzartiger Körper ab. Eine getrennte Untersuchung dieser Abscheidung und der wässerigen Lösung hatte sich schon bei früheren Arbeiten als unnötig erwiesen, daher wurden beide zugleich mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und letzterer abdestilliert. Es hinterblieb im Kolben eine dicke, braune Masse, die selbst nach längerer Zeit nicht die geringste Neigung zu krystallisieren zeigte. Jeder Versuch, diese Masse aus irgend einem passenden Lösungsmittel zum Krystallisieren zu bringen, war vergebens. Eisenchlorid erzeugte in der wässerigen Lösung der so gewonnenen Substanz eine dunkelgrüne Färbung, Bleizucker gab in der alkoholischen Lösung dieser syrupartigen Masse einen reichlichen, gelben Niederschlag. Auf Grund dieser Fällung wurde nun eine ähnliche Methode, wie sie auch Hlasiwetz und Barth[1] bei ihren Arbeiten zur Abscheidung der im Harz präformiert enthaltenen Substanzen benützten, verwendet.

Der früher nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Destillationsrückstand gab in Alkohol aufgenommen und mit einer hinreichenden Menge von Bleizucker in alkoholischer Lösung versetzt einen reichlichen, voluminösen, gelben Niederschlag, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen wurde. Das zurückbleibende, gut mit Wasser verriebene Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Abfiltrieren des Bleisulfids ergab die wässerige Lösung beim Einengen reichliche krystallinische Abscheidung. Ein reineres Produkt in größeren Krystallen konnte erhalten werden, wenn die wässerige Lösung nicht direkt zum Krystallisieren gebracht, sondern wiederholt mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben schöne große Krystalldrüsen, die aus monoklinen, gelben, prismatischen Nadeln zusammengesetzt waren. Die wässerige Lösung derselben gab mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Soda dunkelrot wurde. Die wässerige Lösung reduziert Silbernitrat. Bleizucker gibt mit

---

[1] Liebig's Annalen, *134*, 265, (1865).

derselben einen zitronengelben Niederschlag. Alle diese Eigenschaften erinnern sehr an Kaffeesäure, die schon in einer früheren[1] Untersuchung im Überwallungsharz der Schwarzföhre aufgefunden wurde. Um nun diese Substanz zu isolieren, wurde ihre Unlöslichkeit in Chloroform benützt und der ganze oben erhaltene krystallinische Rückstand durch mehrere Stunden mit Chloroform ausgekocht. Der in diesem Lösungsmittel unlösliche Teil ergab beim Umkrystallisieren aus Wasser monokline Prismen und Blättchen von gelber Farbe, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2516 *g* Substanz gaben 0·5584 *g* $CO_2$ und 0·1044 *g* $H_2O$.
II. 0·2345 *g* Substanz gaben 0·5145 *g* $CO_2$ und 0·0936 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_9H_8O_4$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C ..... | 60·4 | 59·9 | 60·00 |
| H ..... | 4·61 | 4·43 | 4·44 |

Die Resultate der Verbrennung stimmen gut mit der Formel der Kaffeesäure überein. Auch die schon früher angegebenen Eigenschaften der aus dem Zirbenharz erhaltenen Substanz sind mit denen der Kaffeesäure identisch. Der bei der Reinigung der Kaffeesäure erhaltene Chloroformextrakt gab beim Eindunsten eine geringe Menge einer dicken, braunen Masse, in der sich nach längerer Zeit kleine Krystalle ausschieden. Da letztere jedoch in zu geringer Quantität gewonnen wurden, konnte an eine Trennung und Isolierung nicht gedacht werden. Verschiedene Reaktionen weisen auf das Vorhandensein von Ferulasäure, so gibt Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, Bleizucker eine zitronengelbe Fällung.[2] Auch spricht der im Zirbenharz gefundene Methoxylgehalt für das Vorhandensein dieser Säure.

Die ursprünglich durch Abdestillieren des Alkohols erhaltene wässerige Lösung *A* hatte einen an Vanillin erinnernden

[1] Monatshefte für Chemie, *12*, 447, (1891).
[2] Monatshefte für Chemie, *12*, 452, (1891).

Geruch, es wurde daher auch auf diesen Körper geprüft, indem die Lösung mit konzentrierter Salzsäure und Phloroglucinlösung versetzt wurde. Die auf diese Art erhaltene starke Rotfärbung weist auf das Vorhandensein von Vanillin. Bedeutend stärker trat diese Reaktion in dem Chloroformextrakt auf. Demnach dürfte in letzteren Vanillin und Ferulasäure vorhanden sein, da Vanillin in Chloroform leicht löslich ist. Die im Rohharz erhaltene Methoxylzahl dürfte also wohl zum größten Teil auf diese beiden Körper zurückzuführen sein. Von einer Isolierung des Vanillins wurde abgesehen, da die Menge eine zu geringe war und eine weitere Identifizierung nicht notwendig erschien. Vanillin wurde übrigens in verschiedenen Harzen bereits mehrfach nachgewiesen.

### Aufarbeitung von *B*.

Nach Aufarbeitung der eingangs mit *A* bezeichneten Lösung, wurde nun das geschmolzene Harz *B* einer genaueren Untersuchung unterzogen.

Auch heute gelten noch die Worte G. Giamician's,[1] daß man »bei Körpern von so komplizierter Natur, wie es die Harze sind, nur durch energisches Eingreifen Zersetzungsprodukte erhalten kann, welche chemisch gut charakterisiert sind«. Auch hier wurde die Kalischmelze gemacht, da diese eben eine von den wenigen Methoden ist, welche es gestatten, zu gut charakterisierten Verbindungen zu kommen, die eventuell auch einen Einblick in die Konstitution des Harzkörpers gewähren. Ferner wurde das Harz auch einer schwächeren Verseifung unterworfen, um feststellen zu können, ob das Zirbenharz ein Resinol enthält.

### Einwirkung von schmelzendem Kali auf das ausgekochte Zirbenharz.

200 *g* ausgekochtes Harz wurden mit 1200 *g* Ätzkali in einer eisernen Schale zirka $1^1/_2$ Stunden geschmolzen. Anfangs schmilzt das Harz in zähen Klumpen zusammen, welche auf dem geschmolzenen Ätzkali schwimmen, erst nach ungefähr

[1] Berliner Berichte, *11*, 269, (1878).

einer halben Stunde fing es an, sich mit letzterem zu mischen. Bei andauerndem Rühren wurde nur schwaches Schäumen, wohl aber eine ziemlich starke Gasentwicklung beobachtet. Die hiebei auftretenden Gasblasen enthielten Wasserstoff. Als die starke Gasentwicklung nachgelassen hatte und nur mehr viele kleine Gasblasen zu sehen waren, war die Schmelze homogen. Gleichzeitig konnte ein Farbenumschlag rotbraun ins schwärzliche beobachtet werden. Als die Masse das deutliche Bestreben zum Einsinken zeigte, wurde die Schmelze unterbrochen.

Letztere wurde in Wasser gelöst und mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei schied sich eine beträchtliche Menge einer schwärzlichen Masse ab, von welcher die Flüssigkeit abfiltriert wurde. Die so erhaltene saure, von ausgeschiedenem Harz und dem größten Teil von Kaliumsulfat befreite Flüssigkeit wurde nun mit Äther ausgeschüttelt und dieser dann abdestilliert. Im Kolben hinterblieb eine dicke, braune, ölige Masse, die stark nach Essigsäure und höheren Fettsäuren roch und nach zwei Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Um die Trennung der Phenole von den Säuren vorzunehmen, wurde die erhaltene Krystallmasse in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisiert, letzterer abfiltriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Dieser Ätherauszug sei mit *A* bezeichnet und die Aufarbeitung später beschrieben. Die auf die beschriebene Art von Phenolen befreite Flüssigkeit gab nach der Zersetzung mit Schwefelsäure an Äther die etwa vorhandenen Säuren ab (Ätherauszug *B*).

### Aufarbeitung von A (Phenole).

Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb im Kolben eine dicke, braune, syrupartige Masse, die stark nach höheren Fettsäuren (wahrscheinlich Buttersäure) roch und nach einigen Tagen zu krystallisieren begann. Die Krystalle waren schön und groß ausgebildet und es konnten zwei verschiedene Krystallformen unterschieden werden. Die größeren derselben waren monoklinoedrische oft kombinierte Krystalle, die

kleineren hingegen vierseitige Nadeln (Spieße) und Garben. Wie es sich später herausstellte, waren beide Krystallformen derselbe Körper. Diese Krystallmasse wurde nun abgesaugt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 210°. Eisenchlorid gab in der wässerigen Lösung eine bräunliche Färbung, Bromwasser einen reichlichen Niederschlag. Alle diese Merkmale wiesen auf Paraoxybenzoesäure.[1]

Daß Paraoxybenzoesäure sowie der schon früher erwähnte Geruch nach Buttersäure hier im Extrakt, welcher die Phenole enthalten sollte, auftrat, ist weiter nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die Bariumsalze dieser Säuren zum Teil in Äther löslich sind. (Im Übrigen haben auch Hlasiwetz und Barth[2] diese Säuren zusammen mit Brenzkatechin gefunden.)

Die Mutterlauge, aus welcher die rohe Paraoxybenzoesäure krystallisierte, diente zur Gewinnung des Brenzkatechins. Erstere gab noch eine intensive Färbung mit Eisenchlorid, war dicker Konsistenz und daher nicht leicht krystallisierbar. Sie gab das Brenzkatechin nach nochmaligem Absättigen mit kohlensaurem Baryt (oder Natriumkarbonat) an Äther ab. Hierbei blieben die letzten Reste der anderen Verbindungen, wie noch etwa vorhandene Paraoxybenzoesäure und höhere Fettsäuren, welche noch in der Mutterlauge enthalten waren, ziemlich vollständig in der wässerigen Flüssigkeit zurück. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb im Kolben eine braune Masse, die ein weit größeres Krystallisationsbestreben besaß als die frühere. Die entstandenen Krystalle waren rhombische Blättchen (Nadeln), die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurden. Das so erhaltene Produkt, das sich aber noch immer an der Luft ziemlich rasch bräunte, wurde durch Sublimation vollständig gereinigt. Der Körper besaß nun einen konstanten Schmelzpunkt von 104° und gab in wässeriger Lösung folgende Reaktionen: Alkalien erzeugten sofort eine Braunfärbung, Eisenchlorid

---

[1] Liebig's Annalen, *134*, 271, (1865).
[2] Liebig's Annalen, *134*, 282, (1865).

gab smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung violett wurde.

Alle diese Eigenschaften wiesen auf Brenzkatechin.

Die Analyse der im Vakuumexsikkator gut getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3218 *g* Substanz gaben 0·7704 *g* $CO_2$ und 0·1605 *g* $H_2O$.
II. 0·1842 *g* Substanz gaben 0·4368 *g* $CO_2$ und 0·0905 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_4(OH)_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C ..... | 65·29 | 65·31 | 65·5 |
| H ..... | 5·54 | 5·51 | 5·46 |

**Aufarbeitung von B (Säuren).**

Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine hellbraune, dickliche Masse, die stark nach Essigsäure und höheren Fettsäuren roch. Die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine intensive grüne Färbung. Da Paraoxybenzoesäure schon früher bei der Gewinnung der Phenole aufgefunden worden war, so konnte hier ein Gemisch dieser Säure mit einer anderen, die mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gibt, angenommen werden. Tatsächlich gab Bromwasser eine reichliche, schwach gelbe Fällung.

Zur Reinigung wurde die krystallinische Masse zuerst aus Alkohol und später aus Wasser umkrystallisiert. Man konnte wieder sehr gut zwei Krystallformen unterscheiden, es waren die schon früher beschriebenen Krystallkombinationen der Paraoxybenzoesäure zu sehen und noch glänzende Nadeln einer zweiten Substanz. Durch wiederholtes Umkrystallisieren konnten die beiden Substanzen gut getrennt werden. Auch hier hatte die Paraoxybenzoesäure den Schmelzpunkt 210° und gab mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Daß in beiden Fällen Paraoxybenzoesäure vorlag, ergab die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung.

I. 0·1495 *g* Substanz gaben 0·3315 *g* $CO_2$ und 0·0688 *g* $H_2O$.
II. 0·1434 *g* Substanz gaben 0·3183 *g* $CO_2$ und 0·0568 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_7H_6O_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C ..... | 60·47 | 60·74 | 60·86 |
| H ..... | 5·1 | 4·4 | 4·34 |

Der zweite Körper gab mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Soda dunkelrot wurde. Der Schmelzpunkt war konstant bei 199°.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung ergab:

0·1564 *g* Substanz gaben 0·3116 *g* $CO_2$ und 0·0559 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_7H_6O_4$ |
|---|---|---|
| C ..... | 54·34 | 54·54 |
| H ..... | 3·96 | 3·89 |

Die Reaktionen wie auch die Resultate der Verbrennung stimmen gut für Protokatechusäure.

Die schon früher erwähnte Fällung mit Bromwasser aus dem Gemenge der beiden oben untersuchten Säuren wurde abgesaugt und einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und eine weiße verfilzte Masse erhalten, die alle Eigenschaften des Tribromphenols besaß und bei 91° schmolz. Da dieser Körper aus der früher gefundenen Paraoxybenzoesäure entsteht und seine Eigenschaften mit denen des Tribromphenols identisch waren, wurde von einer weiteren Analyse dieser Substanz abgesehen.

Auch das Filtrat des abgesaugten Bromierungsproduktes konnte einer Nachprüfung dadurch unterzogen werden, daß es mit Natriumamalgam entbromt, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdestillieren des letzteren konnte wieder die Substanz erhalten werden, welche die charakteristischen Eigenschaften der Protokatechusäure besaß. Mithin war mit Sicherheit nachgewiesen, daß das Säuregemenge tatsächlich aus Paraoxybenzoesäure und Protokatechusäure bestand.

Was noch den schon öfters erwähnten Geruch nach höheren flüchtigen Fettsäuren betrifft, so kann festgestellt werden, daß ein starker Geruch von Buttersäure[1] vorhanden war. Eine Isolierung dieser Fettsäuren durch Destillation der wässerigen Lösung war nicht erzielbar, da die vorliegenden Mengen zu einer genauen Untersuchung nicht ausreichten.

### Trennung des Zirbenharzes in α- und β-Harz.

Auch das Zirbenharz läßt sich ähnlich wie die Überwallungsharze der Schwarzföhre, Lärche und Fichte durch Äther in α- und β-Harz trennen, doch ist hier das β-Harz nur mit wenigen Prozenten vertreten. 200 *g* ausgekochtes Harz — eingangs der Arbeit mit *B* bezeichnet — wurde mit Äther übergossen und einige Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde abfiltriert, der Äther entfernt und das hinterbliebene α-Harz durch Alkohol aufgenommen und in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Im Wasser schied sich das Harz als eine lichte, schmierige Masse ab, die nach längerem Stehen und öfterem Durchwaschen mit kaltem Wasser etwas konsistenter gemacht werden konnte, Um das Harz ganz frei von Alkohol zu erhalten, wurde es noch wiederholt mit Wasser ausgekocht und nach dieser Operation schied es sich als eine lichtbraune Masse ab, die beim Ausziehen in Fäden seidenartig glänzte. Das α-Harz verlor auch nach längerer Zeit seine zähe Konsistenz nicht, sondern blieb eine teigartige Masse.

Der in Äther ungelöst gebliebene Teil, also das β-Harz, wurde zur Reinigung in Alkohol aufgenommen und in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingetragen. Das in Flocken ausgeschiedene Harz wurde abfiltriert und getrocknet. Anfangs war das im Wasser ausgeschiedene β-Harz schwach rosa gefärbt, nach dem Trocknen stellte es ein rotbraunes Pulver dar, welches alle Reaktionen zeigte, die Tschirch für Tannole angibt; so erhält man beim Versetzen seiner alkoholischen

---

[1] Hlasiwetz und Barth haben ebenfalls einen derartigen Geruch bei der Aufarbeitung der Kalischmelze von Benzoeharz konstatieren können (siehe Liebigs Annalen, *134*, 278, (1865).

Lösung mit Eisenchlorid einen braunschwarzen, mit Kaliumbichromat einen rotbraunen und mit Bleizucker einen hellbraunen Niederschlag.

Von den angewandten 200 *g* Harz konnten nur 4 *g* β-Harz gewonnen werden, während alles andere α-Harz war. Dies würde daher einem Verhältnis von zirka 98% α- und 2% β-Harz entsprechen.

Die einzelnen Harzkomponenten wurden auch noch auf ihren Metoxylgehalt geprüft.

Das ausgekochte, noch unzerlegte Grundharz zeigte einen Methylgehalt von:

7·12 Gewichtsteilen $CH_3$ in 1000 Teilen,
das α-Harz gab .. 0·84 Gewichtsteile $CH_3$ in 1000 Teilen,
und das β-Harz: ..17·4 Gewichtsteile $CH_3$ in 1000 Teilen.

Daß der β-Harz-Gehalt ein so auffallend geringer war, dürfte vielleicht darin seinen Grund haben, daß das verwendete Zirbenharz zum weitaus größten Teil aus einem über die ganze Borke verteilten zähflüssigen, weichen Balsam bestand, der wahrscheinlich noch nicht lange der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt war.

## Versuch zur Gewinnung eines Resinols.

Pino- und Lariciresinol konnten von Bamberger und Landsiedl[1] aus den Überwallungsharzen der Fichte, Schwarzföhre, und Lärche gewonnen werden. Um ein Resinol aus dem Zirbenharz zu erhalten, wurde das ausgekochte Harz in Alkohol gelöst, diese Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und nun soviel Ätzkali hinzugefügt, bis die Solution zu einem einheitlichen Kuchen erstarrte, der dann von der vorhandenen Mutterlauge abgenutscht wurde. Diese Abscheidung war nicht wie beim Pino- und Lariciresinolkalium krystallinisch, sondern vollständig amorph und harzartig. Die erhaltene Kaliumverbindung ist in Alkohol im Gegensatz zu den Kaliumverbindungen des Pino- und Lariciresinols leicht und vollständig löslich und wird durch Eingießen in mit Salzsäure angesäuertes Wasser

[1] Monatshefte für Chemie, *15*, 507, (1894).

zerlegt. Es schied sich als ein brauner, harziger Körper ab, der trotz aller Bemühungen nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Obwohl nun die Zirbenkiefer in dieselbe Pflanzenfamilie gehört wie die Schwarzkiefer, konnte aus dem Harz derselben kein Resinol gewonnen werden.

Nach obiger Untersuchung des Zirbenharzes konnten folgende Substanzen festgestellt werden:

I. Im präformierten Zustande waren enthalten:

1. Kaffeesäure $C_6H_3(OH)_2CH=CH-COOH$.
2. Ferulasäure $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH=CH-COOH$.
3. Vanillin $C_6H_3(OH)(OCH_3)-CHO$.

II. In der Kalischmelze wurde gefunden:

1. Essigsäure, höhere flüchtige Fettsäuren (Buttersäure).
2. Paraoxybenzosäure $C_6H_4(OH)COOH$.
3. Protokatechusäure $C_6H_3(OH)_2COOH$.
4. Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. F. Krasser für seinen freundlichen Beitrag bestens zu danken. Dem Herrn Vorstand der k. k. Forst- und Domänendirektion für Tirol und Vorarlberg, Hofrat Friedrich Freiherrn Daublebsky v. Sterneck, Herrn Forst- und Domänenverwalter Josef Lüftenegger in Prutz sowie Herrn Prof. Dr. Karl Meusburger in Brixen sagen wir für die Beschaffung des so schwer erhältlichen Überwallungsharzes der Zirbe den verbindlichsten Dank.

## II. Zur Kenntnis des Lariciresinols.

### Zinkstaubdestillation von Lariciresinol.

Zur weiteren Ermittlung der Konstitution des aus dem Harz der Lärche gewonnenen Lariciresinols wurde dieses auch der Zinkstaubdestillation unterworfen, um der Ermittlung des Grundkohlenwasserstoffes näher zu treten.

Lariciresinol wurde in Portionen von je 15 *g* mit der zehnfachen Menge Zinkstaub verrieben und in einem weiten Verbrennungsrohre im Wasserstoffstrom destilliert. Die gasförmigen Destillationsprodukte wurden zuerst in einer durch fließendes Wasser gekühlten Vorlage kondensiert und die schwerer zu verdichtenden Produkte noch in eine durch feste Kohlensäure gekühlte Vorlage geleitet. Ein geringer Teil der flüchtigsten Produkte konnte auf diesem Weg nicht zur Kondensation gebracht werden und ging verloren. Auf diese Art wurde die ganze zur Verfügung stehende Menge von 150 *g* Lariciresinol der Destillation unterworfen.

Beim Erhitzen entwichen anfangs weiße Dämpfe und später kamen ölige Tropfen nach. Aus der oben angegebenen Menge Lariciresinol wurde ein Destillat von zirka 40 $cm^3$ erhalten. Dasselbe war dunkelbraun, stark riechend und schwerer als Wasser. Zur ersten Trennung der darin enthaltenen Substanzen wurde es mit Wasserdampf destilliert und diese Operation solange fortgesetzt, bis keine Öltropfen mehr übergingen. Es wurde so ein gelb gefärbtes Öl — *A* —, welches leichter als Wasser war, erhalten und es blieb eine schwarzbraune, teerartige, dicke Masse zurück, welche, nachdem sie von Wasser befreit war, einen beträchtlichen Teil an Äther abgab. Von dieser Lösung blieb nach Abdestillieren des letzteren eine braune, schwere, ölartige Flüssigkeit — *B* — zurück, deren Geruch an Naphthalin und höhere Phenole erinnerte. Der mit Äther ausgezogene schwarze, pechartige Destillationsrückstand wurde wegen seiner geringen Menge nicht weiter berücksichtigt.

I. Die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte — *A* — hatten einen starken, an höhere Phenole erinnernden Geruch, wurden mit Natronlauge gereinigt und hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des letzteren hinterblieb eine gelbe, nur noch schwach brenzlich riechende Flüssigkeit, die mit dem Teil *B*, nachdem dieser ebenfalls mit Natronlauge behandelt worden war, vereinigt und gemeinsam einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Jede der erhaltenen Fraktionen wurde nochmals destilliert, um die einzelnen Substanzen zwecks Identifizierung möglichst rein zu erhalten.

Es konnten so nachfolgende Produkte der Zinkstaubdestillation festgestellt werden:

1. Die am niedersten siedende Fraktion zeigte bei der Rektifikation den Siedepunkt 111°. Zur weiteren Feststellung wurde ein Nitroprodukt durch Eintragen der Fraktion in rauchende Salpetersäure hergestellt. Es wurden gelbe, monokline Nadeln erhalten, die einen Schmelzpunkt von zirka 70° hatten[1]. Somit war diese Fraktion als Toluol zu erkennen.

2. Der Kohlenwasserstoff der bei zirka 140° übergehenden Fraktion konnte als Xylol erkannt werden, doch war die Menge eine zu geringe, um noch zu bestimmen, welches Isomere vorlag, auch war das erhaltene Destillat nicht frei von Toluol.

3. Diese Fraktion hatte einen Siedepunkt von zirka 152°. Wegen Mangel an einer genügenden Menge derselben konnte eine Identifizierung nicht mit Erfolg durchgeführt werden, jedoch scheint Cumol oder Metaäthylmethylbenzol vorzuliegen.

4. Aus dem zwischen 200 bis 220° übergehenden Destillat schieden sich nach einigen Tagen weiße Krystalle aus. Durch fraktioniertes Ausfrieren mit Hilfe von Kohlensäureschnee und darauffolgendes rasches Abschleudern durch eine feine Siebplatte gelang die Isolierung des ausgeschiedenen Körpers (*a*) recht befriedigend. Das Filtrat (*b*) war ein gelbliches, schweres Öl.

*a*. Um die früher erwähnte stark naphthalinartig riechende Substanz von den letzten Spuren anhaftenden Öls zu befreien, wurde sie abgepreßt, mit etwas Alkohol gewaschen und die so gereinigte Verbindung in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen fiel der Körper in schönen weißen Krystallen (Blättchen) aus, dessen Schmelzpunkt 79° betrug. Eine ätherische Pikrinsäurelösung fällte aus der ätherischen Lösung des Körpers ein gelbes Pikrat, das bei 148° schmolz. Die Substanz gab folgende Reaktionen:

1. Mit Wasserstoffsuperoxyd: Intensiv grün.

---

[1] Trägt man Toluol in rauchende Salpetersäure ein, so entsteht hauptsächlich 2, 4-Dinitrotoluol.

2. Mit Benzaldehyd und Schwefelsäure eine starke Rotfärbung, die besonders beim Erwärmen auf dem Wasserbade rasch auftrat.

3. Mit Benzaldehyd und Schwefelsäure: Fuchsinrot.

Alle angegebenen Eigenschaften und Reaktionen stimmen mit Naphthalin sehr gut überein.

*b.* Aus dem früher erhaltenen, gelben, öligen Filtrat wurde eine Fraktion erhalten, die nach wiederholtem Destillieren bei 232° überging. Sie hatte einen naphthalinartigen Geruch und wurde nach den Angaben von G. Ciamician[1] geprüft, da Methylnaphthalin vermutet wurde.

Das mit Alkohol aufgenommene Destillat wurde mit einer gesättigten, warmen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Beim Erkalten schieden sich feine, verfilzte, orangegelbe Nadeln aus. Das erhaltene Pikrat wurde mehreremale aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte sehr genau den Schmelzpunkt von 116°, der mit dem von G. Ciamician angegebenen 116 bis 117° übereinstimmt. Aus dieser Pikrinsäureverbindung konnte durch Erwärmen der Lösung mit Ammoniak das Methylnaphthalin wieder frei gemacht werden, welches sich in Form öliger Tropfen abschied.

5. Die letzte, zwischen 260 bis 290° übergehende Fraktion konnte wegen der zu geringen Menge nicht identifiziert werden, doch dürfte ein höheres Homologes von Naphthalin vorliegen.

II. Die eingangs (unter I) zum Reinigen der Kohlenwasserstoffe verwendete Natronlauge wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des letzteren hinterblieb eine geringe Menge braunen, kreosotartigen Öls. Der Geruch nach Guajakol war unverkennbar, doch war leider die Menge zu gering, um dasselbe zu isolieren.

Von den Produkten, die somit bei der pyrogenen Reduktion des Lariciresinols mit Zinkstaub gebildet worden waren, sind nachgewiesen worden:

Toluol, Xylol, Cumol (?), Phenole (Guajakol), Naphthalin und Methylnaphthalin.

---

[1] Berliner Berichte, *11*, 272, (1878).

### Einwirkung von Ozon auf Lariciresinol.

Ein Versuch, das Verhalten von Lariciresinol gegen Ozon zu prüfen, führte nicht zur Isolierung von Spaltungsprodukten, doch konnte immerhin qualitativ die Bildung eines Ozonides nachgewiesen werden. Es wurde nach den Angaben von Harries gearbeitet und die von ihm empfohlene Apparatur verwendet.[1] Als Lösungsmittel diente wasserfreies Chloroform. Stets trat beim Ozonisieren eine starke, gelbe bis gelbbraune Färbung der ursprünglich farblosen Lösung ein und an den Wänden des Gefäßes schied sich ein harzartiger gelbbrauner Belag ab, der auch aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Beim Durchschütteln der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser wurde dieses beim Versetzen mit Titansulfat intensiv gelb gefärbt. Somit war ein Ozonid vorhanden, das unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd gespalten wird.

## III. Zur Kenntnis des Pinoresinols.

### Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Pinoresinol.

Nach früheren Arbeiten[2] kommt dem aus dem Harz der Fichte und Schwarzföhre gewonnenen Pinoresinol die empirische Formel $C_{19}H_{20}O_6$ zu. Auch ist in diesen Publikationen bereits nachgewiesen worden, daß das Pinoresinol zwei freie Hydroxylgruppen enthält, da es ein Diacethyl, ein Dibenzoyl- und ein Dimethylprodukt liefert. Ebenso ist festgestellt, daß diese Verbindung zwei Methoxylgruppen enthält.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob Pinoresinol $C_{16}H_{10}O_2(OH)_2(OCH_3)_2$ so wie Lariciresinol ein Anhydroprodukt liefert. Würde Pinoresinol in gleicher Weise ein solches Derivat geben, so wäre zu erwarten gewesen, daß Anhydropinoresinol in Kalilauge nicht unzersetzt löslich wäre und weder ein neues Diacethyl-, noch ein Dimethylprodukt geben dürfte, da beim Austritt von 1 Mol Wasser aus den zwei freien

---

[1] Liebig's Annalen, *343*, 339, (1905).

[2] H. Hermann, Monatshefte für Chemie, *23*, 1022, (1902).

Hydroxylgruppen keine derartigen Substanzen mehr zu erwarten waren, oder daß hiebei wieder Pinoresinol regeneriert wird.

Zur Herstellung eines Anhydroproduktes wurde nach dem E. Fischer'schen Esterifizierungsverfahren[1] mit äthylalkoholischer Salzsäure gearbeitet. 3 *g* Pinoresinol wurden mit 24 $cm^3$ Alkohol gelöst, 2 $cm^3$ konzentrierter Salzsäure zugefügt und dann durch 6 Stunden auf dem Wasserbade unter dem Rückflußkühler erhitzt. Nach einiger Zeit färbt sich die anfangs farblose Lösung dunkelbraun. Nach 24 Stunden hatte sich ein rotbrauner Körper ausgeschieden, der abfiltriert und mit wenig Alkohol nachgewaschen wurde. Diese Operation wurde einige Male mit verschiedenen Konzentrationen und verschieden langer Kochdauer wiederholt. Hiebei wurde jedoch immer derselbe Körper erhalten. Dieser war dunkelbraun, amorph und konnte trotz wiederholter Versuche nicht krystallisiert erhalten werden. Ein Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet. Die rotbraune Farbe ist dem Körper eigen und konnte derselbe auch durch wiederholtes Behandeln der Lösung mit Knochenkohle nicht heller erhalten werden. Die Methoxylbestimmung gab folgende Werte:

In 1000 Teilen:

| Gefunden | | Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5$ | |
|---|---|---|---|
| I | II | | |
| 86·6 | 86·5 | 92 | Teile $CH_3$. |

Die rote amorphe Substanz wurde bei 105° getrocknet. Die Analyse gab folgende Werte:

I. 0·2064 *g* Substanz gaben 0·5262 *g* $CO_2$ und 0·1154 *g* $H_2O$.
II. 0·2341 *g* Substanz gaben 0·5945 *g* $CO_2$ und 0·1213 *g* $H_2O$.
III. 0·2542 *g* Substanz gaben 0·6499 *g* $CO_2$ und 0·1305 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C ..... | 69·53 | 69·26 | 69·73 | 69·94 |
| H ..... | 6·26 | 5·79 | 5·70 | 5·52 |

[1] B., (1895), p. 3252.

Aus diesen Analysenresultaten läßt sich die Formel $C_{19}H_{18}O_5$ berechnen. Es ist also 1 Mol Wasser ausgetreten und der vorliegende neu erhaltene Körper könnte vielleicht als ein Anhydroprodukt des Pinoresinols betrachtet werden.

Dieses Anhydroprodukt dürfte schon in einer früheren Arbeit[1] beobachtet worden sein, da Pinoresinol in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe löslich ist und sich nach einiger Zeit als rotbrauner Körper ausscheidet. Konzentrierte Salzsäure verhält sich ähnlich. In dieser löst sich nämlich Pinoresinol sehr leicht auf; nach kurzer Zeit scheidet sich jedoch ein weißer Körper aus, der beim Erwärmen rotbraun wird.

Das erhaltene Anhydroprodukt löst sich gegen Erwarten in Kalilauge. Die Methylierung desselben durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung gelang nicht. Hingegen liefert das Anhydroprodukt beim Acetylieren mit Acetylchlorid ein Acetylprodukt. Das Anhydroprodukt löst sich leicht, besonders beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Acetylchlorid auf. Beim Eingießen dieser Lösung in Wasser scheidet sich ein Öl ab, das bald krystallinisch erstarrte. Die erhaltene Krystallmasse wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert und stellte einen schwachgelben, in feinen Nadeln krystallisierenden Körper dar.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·1299 *g* Substanz gaben 0·3049 *g* $CO_2$ und 0·0690 *g* $H_2O$.
II. 0·2245 *g* Substanz gaben 0·5305 *g* $CO_2$ und 0·1182 *g* $H_2O$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6(C_2H_3O)_2$ |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| C | 64·02 | 64·44 | 64·48 |
| H | 5·9 | 5·85 | 5·6 |

Zur weiteren Identifizierung wurde noch eine Acetylbestimmung nach Wenzel[2] ausgeführt. 0·229 *g* Substanz gab ein essigsaures Destillat, das 12 $cm^3$ zehntelnormale Kalilauge verbrauchte.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *15*, 508, (1894).
[2] Monatshefte für Chemie, *18*, 659, (1897).

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für Acetylpinoresinol: 2 Acetyl | 3 Acetyl |
|---|---|---|---|
| Acetyl..... | 22·5 | 20·1 | 27.45 |

Die Verbrennung wie die Acetylbestimmung ergab also, daß aus dem Anhydropinoresinol wieder das bekannte Diacetylpinoresinol erhalten wurde.

Bei der anfangs angegebenen Operation der Herstellung des Anhydroproduktes durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure trat stets ein deutlicher kreosotähnlicher Geruch auf. Es wurde daher versucht, eine Spaltung des Pinoresinols auf diesem Wege zu erreichen. Da auf diese Weise keine genügende Menge des riechenden Stoffes erhalten werden konnte, wurde mit stärkerer Salzsäure und verschieden langer Kochdauer gearbeitet. Auch ein Versuch im Bombenrohr führte nicht zu einer größeren Menge dieser stark riechenden Substanz. Es scheint bei diesen Versuchen nur zur Spaltung eines ganz geringen Teiles des Ausgangsmateriales zu kommen. Es wurde weiters versucht, diesen kreosotartig riechenden Körper durch Destillation des Reaktionsproduktes im Wasserdampfstrom zu isolieren. Aus dem Destillat konnte eine ganz geringe Menge durch Ausschütteln mit Äther erhalten werden. Die erhaltene Menge wurde mit etwas Alkohol aufgenommen und gab mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Das Produkt besaß einen dem Guajakol äußerst ähnlichen Geruch.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

# Monatshefte für Chemie

und

## verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

38. Band, 10. Heft

(Mit 7 Textfiguren)

(Ausgegeben am 28. Februar 1918)

Wien, 1917

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

# Inhalt


Seite

**Kremann R.** und **Wenzing M.**, Das ternäre System Phenol—Acetamid—Äthylalkohol und das binäre System Phenol—Benzamid, mit einem Beitrag zur Theorie des »Umkrystallisierens«. (Mit 7 Textfiguren) 479

**Pollak J.** und **Baar A.**, Über die Verseifung von Dimethyl- und Diäthylsulfat durch Natriummethylat, beziehungsweise -äthylat . . . . 501

**Wahl G.**, *Bz*-Oxy-Indolinone . . . . . 525

**Kailan A.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 101. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 10. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform . . . . . 537

**Klemenc A.**, Über die Methylierung mit Dimethylsulfat, seine Verseifung durch wässerig-alkalische Lösung und Wasser im heterogenen System und einen Fall von Kaliumkatalyse . . . . . 553


---

## Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

**Wegscheider R.**, Zur Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten im homogenen System.

**Kleinschmidt A.**, Untersuchung über die Metazinnsäure und ihre Verbindungen.

**Zinke A.** und **Lieb H.**, Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. I. Mitteilung. Über das Siaresinol aus Siambenzoeharz.

**Hönig M.**, Untersuchungen über Lignin. I. Über Lignosulfosäuren von Jacques Spitzer.

**Zellner J.**, Über die fetten Öle von *Sambucus racemosa* L. (II. Mitteilung).

**Meyer H.** und **Hofmann A.**, Über die Dissoziation als allgemeine Erscheinung bei Kohlenwasserstoffverbindungen.

**Pollak J.** und † **Schadler B.**, Über homologe Dimerkaptobenzole. VI. Mitteilung: Über mehrwertige Merkaptane der Benzolreihe.

**Pollak J.**, **Fiedler L. v.** und **Roth H.**, Über substituierte Merkaptobenzole. VII. Mitteilung: Über mehrwertige Merkaptane der Benzolreihe.

**Wegscheider R.**, Über die chemische Kinetik und Konstitution wässerig-alkoholischer Natriumalkylatiösungen.

**Lieb H.** und **Zinke A.**, Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. 2. Mitteilung: Über Bestandteile der Sumatrabenzoe.

**Herzig J.** und **Tiring G.**, Zur Kenntnis des Skoparins.

**Herzig J.** und **Landsteiner K.**, Über die Methylierung der Eiweißstoffe.

# Das ternäre System Phenol—Acetamid—Äthylalkohol und das binäre System Phenol—Benzamid

## Mit einem Beitrag zur Theorie des „Umkrystallisierens“

Von

Robert Kremann und Max Wenzing

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität in Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1917)

Der direkte Ersatz der Hydroxylgruppe im Phenol durch die Amidogruppe unter Wasseraustritt ist auf verschiedenen Wegen versucht worden.[1] In Verfolgung dieser Idee[2] hat der eine von uns die gegenseitige Einwirkung von Phenol und Säureamiden (Acetamid, Benzamid) untersucht in der Erwägung, daß es gelingen würde, unter Bildung der freien Säuren aus Phenol Anilin zu erhalten. Wie gleich vorweggenommen werden soll, hat sich eine derartige Synthese als undurchführbar erwiesen, indem bei höherer Temperatur unter

---

[1] So haben Merz und Weith (Ber., *19*, 2901 [1888]) aus Ammoniak und Phenol bei Anwesenheit von Chlorzink Anilin und als sekundäres Nebenprodukt Diphenylamin erhalten und nach einem Patent der badischen Anilin- und Sodafabrik (C. Bl., 1901, II, 1137) erhält man aus Oxykörpern mit Bisulfit bei Einwirkung von Schwefligsäureester und nachheriger Behandlung mit Ammoniak Amidokörper.

[2] So hat beispielsweise Seifert (Ber., *18*, 1355 [1885]) aus Natriumäthylat mit Acetanilid Äthylanilin und aus Natriumäthylat mit Acetamid Äthylamin in geringer Ausbeute erhalten.

Abscheidung von Ammoniak Phenylester der Essig-, beziehungsweise Benzoesäure gebildet werden nach dem Schema:

$$C_6H_5O|H+NH_2|CO\,R = C_6H_5OCO\,R+NH_3.^1 \qquad 1)$$

Hingegen hatten es gewisse Beobachtungen wahrscheinlich gemacht, daß bei gewöhnlicher Temperatur Phenol mit Säureamiden Verbindungen liefert, »Additions«- oder »Molekularverbindungen«, wie sie die älteren Chemiker nennen, die

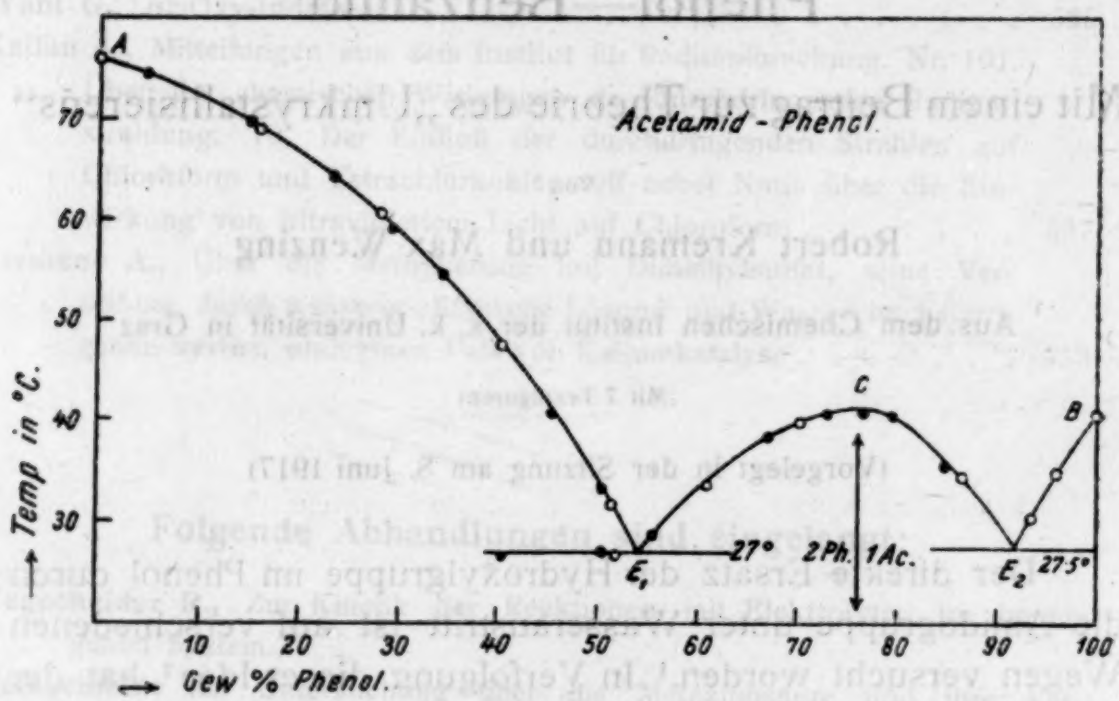



Fig. 1.

sich jedoch durch das übliche »Umkrystallisieren«, beispielsweise mit Äthylalkohol, nicht »isolieren« ließen, weshalb auf rein präparativem Wege ein Aufschluß über die Zusammensetzung dieser Verbindungen nicht gewonnen werden konnte.

Glatt läßt sich diese Frage natürlich durch Aufnahme des betreffenden Zustandsdiagramms entscheiden. Aus dem in Fig. 1 wiedergegebenen Zustandsdiagramm des binären Systems Acetamid—Phenol sieht man sofort, daß Phenol und Acetamid eine Verbindung von 2 Mol Phenol und 1 Mol Acetamid vom homogenen maximalen Schmelzpunkt $C$ von 40·8°

---

[1] Zum gleichen Resultat war übrigens auch Guareschi, Ann., 171, 140, gekommen.

liefert, indem bei einer dieser Verbindung entsprechenden Zusammensetzung der Schmelze, d. i. bei rund 76 Gewichtsprozenten Phenol, der der Verbindung beider Stoffe entsprechende Ast der Schmelzlinie $E_1 C E_2$ durch ein Maximum bei $C$ läuft. Wie fast immer in ähnlichen Fällen, ist auch diese Verbindung im Schmelzfluß erheblich dissoziiert, wie aus der Abflachung des Maximums zu sehen ist. Da nach den bisherigen Erfahrungen einerseits Amide (wie Anilin) in der Regel mit einem Molekül eines einwertigen Phenols, andrerseits Stoffe mit der Gruppe —CO—, wie z. B. Aceton, ihrerseits gleichfalls mit einem Molekül Phenol zu Verbindungen zusammentreten, also den Amiden vom Typus des Anilins einerseits, den Stoffen mit der Gruppe —CO— andrerseits je ein gelockertes Valenzelektron, d. h. je ein freitätiges Valenzkraftfeld zukommen dürfte, können wir aus der Tatsache, daß das Acetamid 2 Moleküle Phenol aufzunehmen vermag, schließen, daß im Acetamid zwei Valenzkraftfelder, eines an der $NH_2$-Gruppe, das andere an der —CO—-Gruppe, unabhängig voneinander wirksam sind.

Vergleichsweise haben wir auch das binäre System Benzamid—Phenol untersucht. Aus dem in Fig. 2 wiedergegebenen Zustandsdiagramm sehen wir, daß gleichfalls eine Verbindung der beiden Teilstoffe vorliegt, indem auch hier ein neuer, einer Verbindung beider Stoffe entsprechender Ast der Schmelzlinie $CE$ auftritt.[1] Im Gegensatz zur Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid hat die Verbindung Benzamid—Phenol keinen homogenen Schmelzpunkt, sondern zeichnet sich durch einen Umwandlungspunkt bei 64 Gewichtsprozenten Phenol und 23·5° aus, d. h. eine der Verbindung entsprechende Schmelze scheidet beim Schmelzen infolge hohen Dissoziationsgrades und der relativ geringen Löslichkeit der einen Komponente (Benzamid) primär Benzamid ab. Erst bei einem Überschuß

[1] Träte kein neuer Bodenkörper auf, so müßten sich die Schmelzlinien von Benzamid und Phenol $AC$ und $DB$ im eutektischen Punkte bei $E$ schneiden, d. i. bei zirka 8°, also erst bei dieser Temperatur die gesamte Schmelze (im Gleichgewicht) vollkommen erstarren. Vollständige Krystallisation tritt aber schon unter 15°, d. i. der eutektischen Temperatur zwischen Phenol und der Verbindung, ein.

von Phenol, der nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziation herabsetzt — gleichsinnig wirkt die Herabsetzung der Temperatur der primären Krystallisation durch Phenolzusatz —, d. i. von einem Gehalt von 64 Gewichtsprozenten

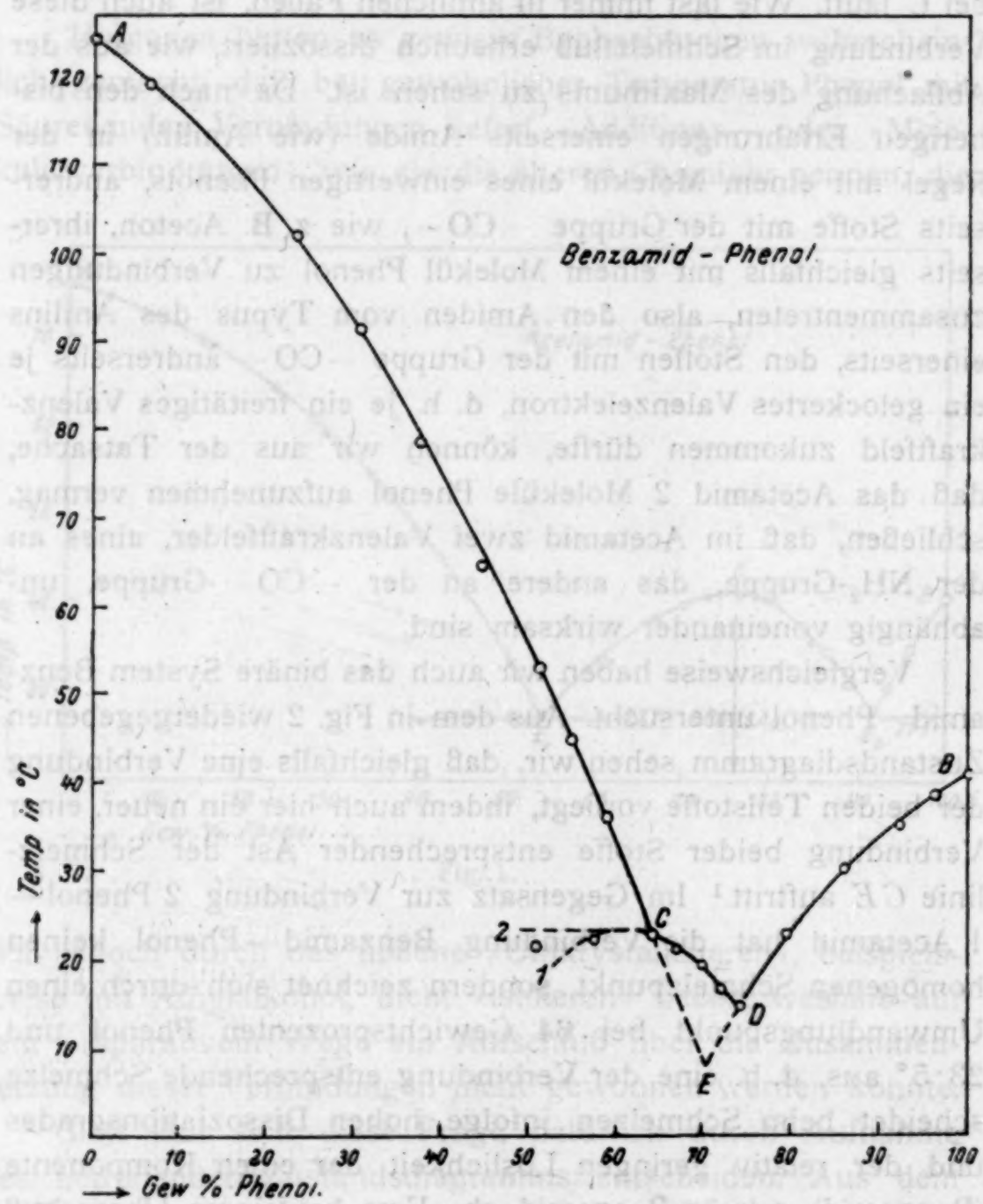



Fig. 2.

Phenol und Temperaturen von 23·5° angefangen, scheidet sich bis zum Eutektikum mit Phenol bei 74 Gewichtsprozenten Phenol und 15° primär die Verbindung ab.

Wie man sieht, ist das Existenzgebiet der Verbindung Benzamid—Phenol ein weitaus geringeres, ihr Dissoziations-

grad im Schmelzfluß ein erheblich größerer, als es cet. par. bei der Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid der Fall ist. Wir dürfen also schließen, daß Benzamid eine geringere Affinität als Acetamid zu Phenol besitzt. Diese Tatsache ist nicht verwunderlich, indem bei Ersatz der $CH_3$-Gruppe im Acetamid durch die elektronegativere $C_6H_5$-Gruppe der Unterschied der Heteropolarität zwischen Säureamid und Phenol vermindert wird.

Was die Zusammensetzung der Verbindung von Benzamid mit Phenol anlangt, so läßt sich natürlich infolge des Fehlens des homogenen maximalen Schmelzpunktes ein Schluß auf die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit der gleichen Schärfe ziehen wie beim früher erwähnten System Acetamid—Phenol. Auf Grund der Tatsache jedoch, daß dem Umwandlungspunkt bei 64 Gewichtsprozenten Phenol am nächsten von den Verbindungen einfacheren Molekularverhältnisses eine solche mit 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Benzamid, die einem Gehalt von 60·8 Gewichtsprozenten Phenol entspricht, liegt und gleichzeitig in Analogie mit der Verbindung 2 Phenol—Acetamid dürfen wir auch die Verbindung von Benzamid und Phenol aus 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Benzamid zusammengesetzt annehmen. Der strenge Beweis aus den Haltzeiten bei der Umwandlungstemperatur, die bei einer der Verbindung entsprechenden Schmelze ein Maximum zeigen müßten, konnte infolge der abnormen Unterkühlungserscheinungen bei der Krystallisation der Verbindung und der Trägheit der Umwandlung des primär einmal abgeschiedenen Benzamids nicht durchgeführt werden.

Und nun noch einige Worte über das Umkrystallisieren derartiger Verbindungen.

Die Tatsache, daß z. B. der Versuch, die Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid mit einer willkürlichen Menge Alkohol umzukrystallisieren, scheiterte, ist im Hinblick auf den relativ niedrigen Schmelzpunkt der Verbindung nicht verwunderlich. Durch Zugabe von Alkohol wird der Erstarrungspunkt der Verbindung mit steigendem Alkoholgehalt in steigendem Maße herabgesetzt und da die reine Verbindung erst bei 40·8° primär erstarrt, wird schon bei verhältnismäßig geringen Alkoholgehalten die primäre Erstarrungstemperatur unter 15

bis 10° sinken, Temperaturen, auf die in der Regel beim Umkrystallisieren abgekühlt wird. Hat man also nur unbedeutend mehr Alkohol zum Umkrystallisieren verwendet, als den obigen Temperaturen von 15 bis 10° der primären Krystallisation entspricht, so tritt beim Abkühlen auf diese Temperaturen keine Krystallisation mehr ein.

Wenn man also tiefer schmelzende und im Lösungsmittel leichter lösliche Stoffe umkrystallisieren will, ist es zweckmäßig, das Zustandsdiagramm fest-flüssig des ternären Systems der beiden Teilkomponenten der Verbindung und des Lösungsmittels zu untersuchen, in unserem Falle also das ternäre System: Phenol—Acetamid—Äthylalkohol. Aus der ebenen Projektion des Temperaturkonzentrations-Raummodells, wie sie Fig. 3 wiedergibt, läßt sich aus den eingezeichneten Isothermen ohne weiteres für jede Temperatur das Konzentrationsgebiet ablesen, bei dem gerade primäre Krystallisation eintritt, sowie die Art des betreffenden primär krystallisierenden Bodenkörpers. In Fig. 3 sind die Isothermen für Temperaturen von 5 zu 5° bis zu +5° C. eingetragen. Die Untersuchung bis zu tieferen Temperaturen unter +5° schien uns für unsere Zwecke unnötig. Das gesamte ternäre Konzentrationsgebiet, ausgehend von der dem binären System Acetamid—Phenol entsprechenden Dreiecksseite $AP$, scheidet sich in drei Existenzfelder — außer dem nicht realisierten Existenzfeld des festen Äthylalkohols — dem äußeren linken, in dem primär Acetamid, dem äußeren rechten, in dem primär Phenol, und dem mittleren Konzentrationsgebiet, in dem primär die Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid sich abscheidet. Diese drei Felder sind im ternären Konzentrationsgebiet getrennt durch die binäre eutektische Kurve $E_1E_1'$ zwischen Acetamid und der Verbindung, beziehungsweise $E_2E_2'$, die binäre eutektische Kurve zwischen der Verbindung und Phenol.

Diese Kurven würden ihren natürlichen Endpunkt in den zwei ternären eutektischen Punkten haben, in denen als dritter Bodenkörper je fester Äthylalkohol auftritt.[1]

[1] Alle diese Überlegungen gelten natürlich unter der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, daß im behandelten ternären System keine weiteren binären oder ternären Verbindungen auftreten.

Beachtenswert ist hier, daß besonders stark die binäre eutektische Kurve $E_1 E_2'$ nach der Seite der phenolreichen Mischungen umbiegt, d. h. daß sich das Existenzgebiet der Verbindung nach der Seite des binären Systems Phenol—Alkohol verschiebt. Die Folge davon ist die in präparativer Beziehung interessante Tatsache, daß phenolreichere Mischungen des

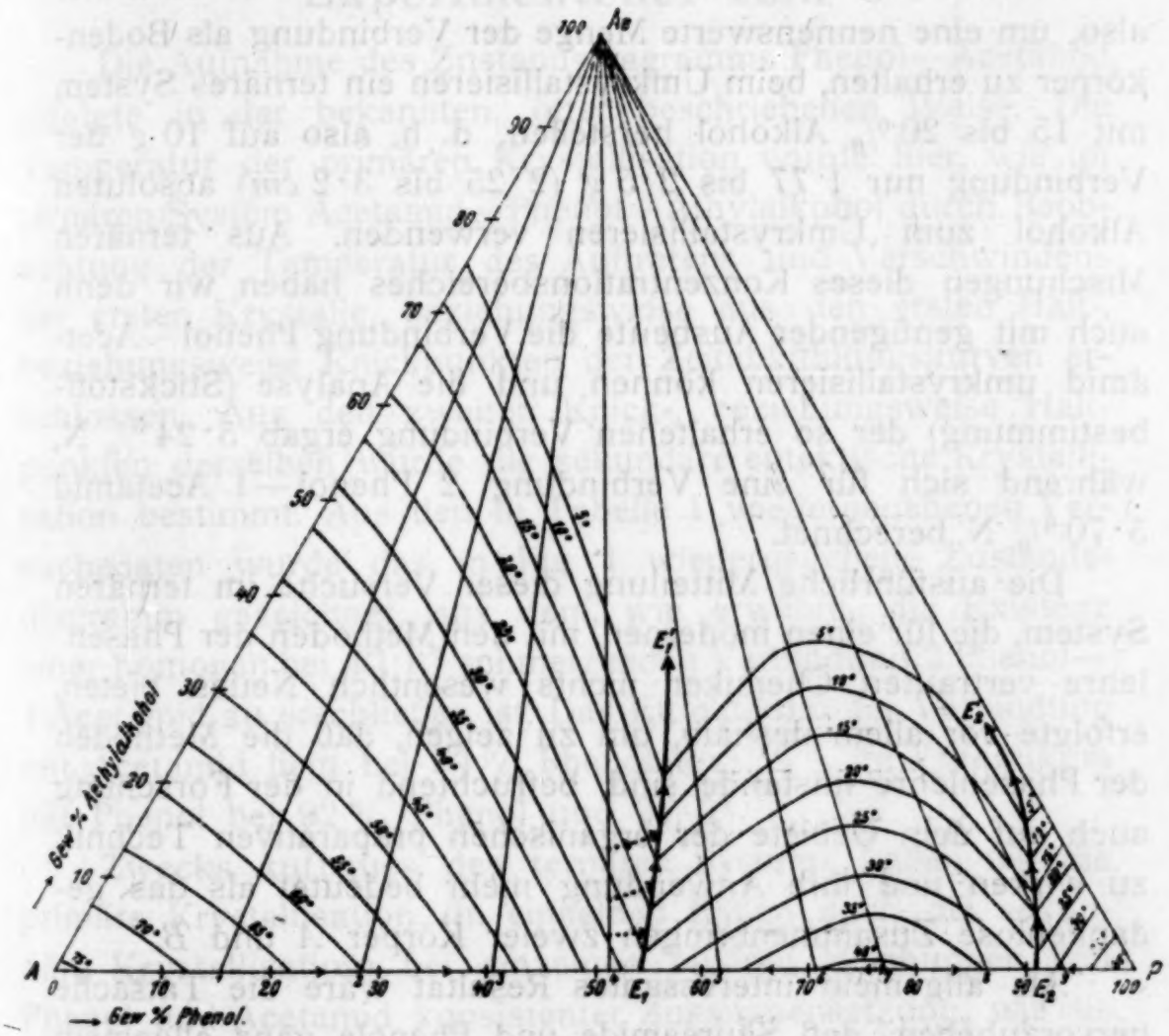



Fig. 3.

binären Systems Acetamid—Phenol, die primär Phenol ausscheiden — d. i. der Fall von 92 % Phenol an —, bei steigendem Alkoholzusatz primär nicht mehr reines Phenol, sondern die Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid abscheiden. Aus dem Verlauf der in Fig. 3 eingezeichneten Isothermen sehen wir, daß eine Mischung der Zusammensetzung der Verbindung im ternären System mit Alkohol bei einem Alkoholgehalt von

6 % bei 35°,
15 % bei 25°,
20 % bei 20°,
25 % bei 15°,
30 % bei 10°

primär krystallisiert. Wenn wir beim Umkrystallisieren mit einer Abkühlungstemperatur auf 15° rechnen, so müssen wir also, um eine nennenswerte Menge der Verbindung als Bodenkörper zu erhalten, beim Umkrystallisieren ein ternäres System mit 15 bis 20 % Alkohol herstellen, d. h. also auf 10 *g* der Verbindung nur 1·77 bis 2·5 *g* (2·25 bis 3·2 *cm*) absoluten Alkohol zum Umkrystallisieren verwenden. Aus ternären Mischungen dieses Konzentrationsbereiches haben wir denn auch mit genügender Ausbeute die Verbindung Phenol—Acetamid umkrystallisieren können und die Analyse (Stickstoffbestimmung) der so erhaltenen Verbindung ergab 5·24 % N, während sich für eine Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid 5·70 % N berechnet.

Die ausführliche Mitteilung dieser Versuche im ternären System, die für einen modernen, mit den Methoden der Phasenlehre vertrauten Chemiker nichts wesentlich Neues bieten, erfolgte vor allem deshalb, um zu zeigen, daß die Methoden der Phasenlehre imstande sind, befruchtend in der Forschung auch auf dem Gebiete der organischen präparativen Technik zu wirken und ihre Anwendung mehr bedeutet als das gedankenlose Zusammenbringen zweier Körper *A* und *B*.

Als allgemein interessantes Resultat wäre die Tatsache hervorzuheben, daß Säureamide und Phenole ganz allgemein Verbindungen von 2 Mol Phenol und 1 Mol Amid zu bilden imstande sind.

Die Bildung solcher Verbindungen geht also der eingangs erwähnten, bei höherer Temperatur unter $NH_3$-Abspaltung nach Gleichung 1) erfolgenden Esterbildung voraus. Diese Reaktion dürfte daher in zwei Stufen erfolgen:

$$2\,C_6H_5OH + CH_3.CO\,NH_2 \rightarrow (C_6H_5.OH)_2.CH_3.CO.NH_2, \qquad 2)$$

$$(C_6H_5OH)_2.CH_3CO\,NH_2 \rightarrow NH_3 + C_6H_5O\,CO\,CH_3 + C_6H_5OH.H_2O, \qquad 3)$$

der Bildung der Verbindung (2) und dem Zerfall (3) in Phenylacetat, Ammoniak und Phenolhydrat — bekanntlich existiert diese Verbindung als feste Phase —, welch letztere Verbindung bei höheren Temperaturen infolge der hohen Dissoziationsspannung des Wassers auch Wasser in erheblichem Maße abscheidet.

## Experimenteller Teil.

Die Aufnahme des Zustandsdiagramms Phenol—Acetamid erfolgte in der bekannten, öfter beschriebenen Weise. Die Temperatur der primären Krystallisation wurde hier, wie im ternären System Acetamid—Phenol—Äthylalkohol durch Beobachtung der Temperatur des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle, beziehungsweise aus den ersten Halt-, beziehungsweise Knickpunkten der Zeitabkühlungskurven erschlossen. Aus den zweiten Knick-, beziehungsweise Haltpunkten derselben wurde die sekundäre eutektische Krystallisation bestimmt. Aus den in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsdaten wurde das in Fig. 1 wiedergegebene Zustandsdiagramm gezeichnet, aus dem, wie erwähnt, die Existenz einer homogen bei 40·8° schmelzenden Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid zu erschließen ist. Das Eutektikum der Verbindung mit Acetamid liegt bei 54 % Phenol und 27°, ihr Eutektikum mit Phenol bei 92 % Phenol und 27·5°.

Zwecks Aufbaues des ternären Systems haben wir die primäre Krystallisation (in einzelnen Fällen auch die sekundäre Krystallisation) bei einzelnen binären Mischungen von Phenol und Acetamid konsistenter Zusammensetzung, wie sie den einzelnen in Tabelle 1*c* angegebenen Mischungen entsprachen, sowie von reinem Acetamid und reinem Phenol bei steigendem Alkoholzusatz bestimmt. Die diesbezüglichen Versuchsresultate sind in der Tabelle 2 wiedergegeben und in den Figuren 4, 5 und 6 graphisch dargestellt. Die einzelnen, mit *A*, *P* und 1 bis 9 bezeichneten Kurven entsprechen den beiden binären Systemen Acetamid—Äthylalkohol, beziehungsweise Phenol—Äthylalkohol, beziehungsweise pseudobinären Systemen, in denen das Verhältnis Acetamid/Phenol jeweils konstant ist, den binären Mischungen 1 bis 9 der Tabelle 1*c*

Tabelle 1.

**System Acetamid—Phenol.**

| *a)* Menge Acetamid: 7·21 *g* | | | | *b)* Menge Phenol: 7·01 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von Phenol | Gesamtmenge | Gewichts-prozente Phenol | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von Acetamid | Gesamtmenge | Gewichts-prozente Phenol | Temperatur der primären Krystallisation |
| 0·00 | 7·21 | 0·00 | 76·2 | 0·00 | 7·01 | 100·0 | 40·9 |
| 0·36 | 7·57 | 4·75 | 74·5 | 0·31 | 7·32 | 95·8 | 34·8 |
| 1·23 | 8·44 | 14·57 | 69·5 | 0·71 | 7·72 | 90·8 | 26·5 |
| 2·21 | 9·42 | 23·5 | 64·0 | 1·21 | 8·22 | 85·2 | 35·5 |
| 3·04 | 10·25 | 29·4 | 59·2 | 1·78 | 8·79 | 79·7 | 40·4 |
| 3·80 | 11·01 | 34·5 | 54·5 | 2·60 | 9·61 | 72·9 | 40·8 |
| 4·91 | 12·12 | 40·5 | 47·5 [1] | 3·43 | 10·44 | 67·2 | 38·1 |
| 5·99 | 13·20 | 45·4 | 40·8 | 4·55 | 11·56 | 60·6 | 33·8 |
| 7·65 | 14·86 | 50·7 | 33·5 [2] | 5·69 | 12·70 | 55·1 | 28·5 |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 26·3°.
[2] » » » » 27·0°.

c)

| Nr. | Menge Phenol | Menge Acetamid | Gesamtmenge | Gewichts-prozente Phenol | Molekular-prozente Phenol | Temperatur der primären Krystallisation | Temperatur der sekundären Krystallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·94 | 5·31 | 6·25 | 15·04 | 10·0 | 68·9 | — |
| 2 | 1·88 | 4·72 | 6·60 | 28·5 | 20·0 | 60·1 | — |
| 3 | 2·82 | 4·13 | 6·95 | 40·6 | 30·0 | 47·5 | — |
| 4 | 3·76 | 3·54 | 7·30 | 51·5 | 40·0 | 31·0 | 27·0 |
| 5 | 4·70 | 2·95 | 7·65 | 61·4 | 50·0 | 33·8 | — |
| 6 | 5·64 | 2·36 | 8·00 | 70·5 | 60·0 | 39·7 | — |
| 7 | 6·58 | 1·77 | 8·55 | 77·0 | 70·0 | 40·8 | — |
| 8 | 7·52 | 1·18 | 8·70 | 86·5 | 80·0 | 34·5 | 27·3 |
| 9 | 8·46 | 0·59 | 9·05 | 93·5 | 90·0 | 30·5 | 27·5 |

Tabelle 2.

| Zusatz von von Alkohol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Alkohol | Temperatur der primären Krystallisation | Zusatz von Alkohol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Alkohol | Temperatur der primären Krystallisation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. *P.* Reines Phenol: 7·07 *g* | | | | Nr. 4. Mischung 4 mit 51·5 Gewichtsprozenten Phenol | | | |
| 0·00 | 7·07 | 0·0 | 40·9 | 0·00 | 7·30 | 0·0 | 31·0 [1] |
| 0·39 | 7·46 | 5·2 | 32·0 | 0·23 | 7·53 | 3·1 | 29·1 [2] |
| 0·78 | 7·85 | 10·0 | 22·5 | 0·62 | 7·92 | 7·8 | 26·2 [3] |
| 1·01 | 8·08 | 12·5 | 16·5 | 1·09 | 8·39 | 13·0 | 22·5 [4] |
| 1·17 | 8·24 | 14·2 | 12·5 | 1·64 | 8·94 | 18·3 | 18·0 |
| Nr. 1. Mischung 1 mit 15·04 Gewichtsprozenten Phenol | | | | 2·26 | 9·56 | 23·6 | 14·5 |
| 0·00 | 6·25 | 0·0 | 68·9 | | | | |
| 0·39 | 6·64 | 5·9 | 63·9 | | | | |
| 0·94 | 7·19 | 13·1 | 58·4 | | | | |
| 1·77 | 8·02 | 22·1 | 51·0 | | | | |
| 2·89 | 9·14 | 31·6 | 42·6 | | | | |
| 3·90 | 10·15 | 38·4 | 35·5 | | | | |
| 5·85 | 12·10 | 48·3 | 26·5 | | | | |
| 7·80 | 14·05 | 55·5 | 19·5 | | | | |
| 10·14 | 16·39 | 61·9 | 14·1 | | | | |

[1] Sekundäre eutektische Krystallisation bei 27·0°.
[2] » » » » 23·5°.
[3] » » » » 18·5°.
[4] » » » » 12·5°.

| Nr. 2. Mischung 2 mit 28·5 Gewichtsprozenten Phenol | | | |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 6·60 | 0·0 | 60·4 |
| 0·39 | 6·99 | 5·6 | 55·0 |
| 1·17 | 7·77 | 15·1 | 47·9 |
| 1·95 | 8·55 | 22·8 | 42·0 |
| 3·12 | 9·72 | 32·1 | 34·0 |
| 4·68 | 11·28 | 41·5 | 26·0 |
| 6·63 | 13·23 | 50·1 | 19·0 |
| 8·96 | 15·56 | 57·6 | 11·0 |

| Nr. 3. Mischung 3 mit 40·6 Gewichtsprozenten Phenol | | | |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 6·95 | 0·0 | 47·5 |
| 0·31 | 7·26 | 4·3 | 43·7 |
| 0·78 | 7·73 | 10·1 | 39·1 |
| 1·56 | 8·51 | 18·3 | 32·9 |
| 2·34 | 9·29 | 25·2 | 27·5 |
| 3·28 | 10·23 | 32·1 | 22·1 |
| 4·45 | 11·40 | 38·9 | 17·5 |
| 6·01 | 12·96 | 46·3 | 11·3 |

| Nr. 5. Mischung 5 mit 61·4 Gewichtsprozenten Phenol | | | |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 7·65 | 0·0 | 33·8 |
| 0·08 | 7·73 | 1·0 | 32·4 |
| 0·23 | 7·88 | 2·9 | 30·2 |
| 0·47 | 8·12 | 5·8 | 26·9 |
| 0·72 | 8·37 | 8·6 | 23·5 |
| 1·01 | 8·66 | 11·7 | 20·0 |
| 1·40 | 9·05 | 15·5 | 15·5 |
| 1·87 | 9·52 | 19·7 | 11·0 |
| 2·42 | 10·07 | 24·0 | 6·0 |

| Nr. 6. Mischung 6 mit 70·5 Gewichtsprozenten Phenol | | | |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 8·00 | 0·0 | 39·7 |
| 0·23 | 8·23 | 2·8 | 36·4 |
| 0·62 | 8·62 | 7·2 | 31·5 |
| 1·17 | 9·17 | 12·8 | 25·0 |
| 1·79 | 9·79 | 18·8 | 18·9 |
| 2·50 | 10·50 | 23·8 | 12·5 |
| 3·12 | 11·12 | 28·0 | 8·0 |

| Zusatz von Alkohol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Phenol | Temperatur der primären Krystallisation |
|---|---|---|---|
| Nr. 7. Mischung 7 mit 77 Gewichtsprozenten Phenol | | | |
| 0·00 | 8·55 | 0·0 | 40·8 |
| 0·31 | 8·86 | 3·5 | 37·3 |
| 0·78 | 9·33 | 8·4 | 32·1 |
| 1·40 | 9·95 | 14·1 | 26·0 |
| 2·10 | 10·65 | 19·7 | 20·0 |
| 2·88 | 11·43 | 25·2 | 15·0 |
| 4·05 | 12·60 | 32·1 | 6·0 |
| Nr. 8. Mischung 8 mit 86·5 Gewichtsprozenten Phenol | | | |
| 0·00 | 8·70 | 0·0 | 34·5 |
| 0·31 | 9·01 | 3·4 | 32·5 |
| 0·78 | 9·48 | 8·2 | 29·0 |
| 1·48 | 10·18 | 14·5 | 23·5 |
| 2·26 | 10·96 | 20·6 | 18·0 |
| 3·43 | 12·13 | 28·3 | 9·5 |

| Zusatz von Alkohol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Alkohol | Temperatur der primären Krystallisation |
|---|---|---|---|
| Nr. 9. Mischung 9 mit 93·5 Gewichtsprozenten Phenol | | | |
| 0·00 | 9·05 | 0·0 | 30·5 |
| 0·31 | 9·36 | 3·3 | 24·0 |
| 0·70 | 9·75 | 7·2 | 16·5 |
| 1·09 | 10·14 | 10·8 | 14·5 |
| 1·48 | 10·53 | 14·1 | 13·0 |
| 2·03 | 11·08 | 18·3 | 11·0 |
| 2·81 | 11·86 | 23·7 | 8·0 |
| Nr. *A*. Reines Acetamid: 7·12 *g* | | | |
| 0·00 | 7·12 | 0·0 | 76·2 |
| 0·39 | 7·51 | 5·2 | 72·1 |
| 1·01 | 8·13 | 12·4 | 65·2 |
| 1·79 | 8·91 | 20·1 | 59·0 |
| 2·97 | 10·09 | 29·4 | 50·8 |
| 4·53 | 11·65 | 38·9 | 42·6 |
| 6·48 | 13·60 | 47·6 | 34·6 |
| 8·42 | 15·54 | 54·2 | 28·0 |
| 11·15 | 18·27 | 61·1 | 21·0 |

entspricht und nur das Verhältnis dieser konstant zusammengesetzten Mischungen einerseits, von Äthylalkohol andrerseits wechselt.

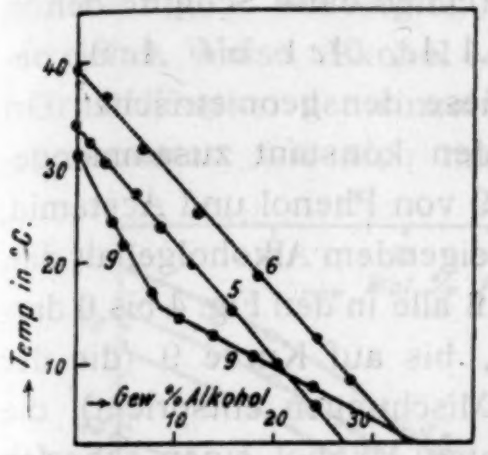



Fig. 4.

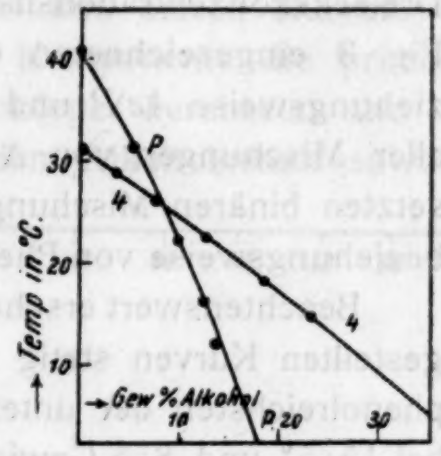



Fig. 5.

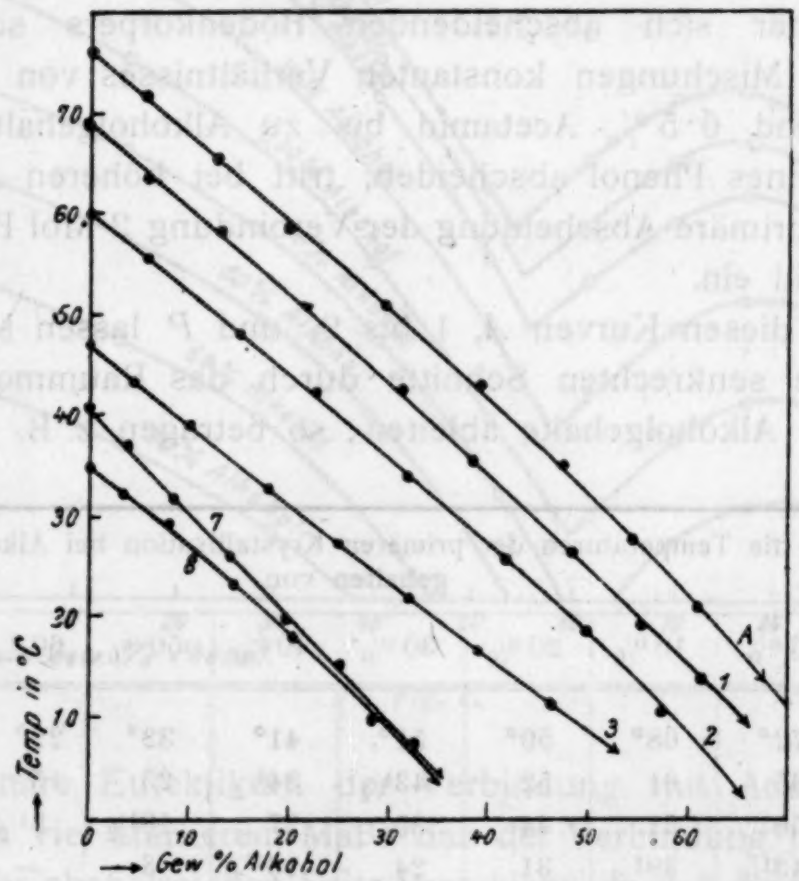



Fig. 6.

Diese Kurven entsprechen also ebenen, auf die Konzentrationsfläche senkrechten Schnitten durch das ternäre Raummodell, die jeweils durch den reinem Äthylalkohol entsprechenden Dreieckspunkt *Ae* (Fig. 3) einerseits, die einzelnen Punkte *A*, 1 bis 9, und *P* der dem binären System

Acetamid – Phenol entsprechenden Dreiecksseite andrerseits geführt werden.

In der ebenen Vertikalprojektion des Raummodells in die Dreieckskonzentrationsfläche entsprechen diese Schnitte den in Fig. 3 eingezeichneten Geraden *A Ae*, *Ae* 1 bis *Ae* 9, beziehungsweise *Ae P* und stellen diese den geometrischen Ort aller Mischungen von Acetamid, den konstant zusammengesetzten binären Mischungen 1 bis 9 von Phenol und Acetamid, beziehungsweise von Phenol mit steigendem Alkoholgehalt dar.

Beachtenswert erscheint es, daß alle in den Fig. 4 bis 6 dargestellten Kurven stetig verlaufen, bis auf Kurve 9 (die der phenolreichsten der untersuchten Mischungen entspricht), die bei 15·5° und 8·5 Gewichtsprozenten Alkohol einen scharfen Knickpunkt zeigt. Wir müssen also hier auf einen Wechsel des primär sich abscheidenden Bodenkörpers schließen. Während Mischungen konstanten Verhältnisses von 93·5 % Phenol und 6·5 % Acetamid bis zu Alkoholgehalten von 8·5 % reines Phenol abscheiden, tritt bei höheren Alkoholgehalten primäre Abscheidung der Verbindung 2 Mol Phenol—1 Acetamid ein.

Aus diesen Kurven *A*, 1 bis 9, und *P* lassen sich nun leicht die senkrechten Schnitte durch das Raummodell für konstante Alkoholgehalte ableiten; so betragen z. B.

| Bei Kurve | die Temperaturen der primären Krystallisation bei Alkoholgehalten von | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5 % | 10 % | 20 % | 30 % | 40 % | 50 % | 60 % | 70 % |
| *A* | 72° | 68° | 59° | 51° | 41° | 32° | 22° | 11° |
| 1 | 65 | 61 | 52 | 43½ | 34½ | 25 | 15 | 5 |
| 2 | 56 | 52 | 44 | 35 | 27 | 18½ | 8½ | — 3 |
| 3 | 43½ | 39½ | 31 | 24 | 16½ | 8 | — | — |
| 4 | 28 | 24½ | 17 | 8 | — 1½ | — | — | — |
| 5 | 28 | 22 | 10½ | — 1 | — | — | — | — |
| 6 | 34 | 28 | 17° | + 6 | — | — | — | — |
| 7 | 36 | 30 | 20 | 10 | — | — | — | — |
| 8 | 31 | 27 | 18 | 8·5 | — | — | — | — |
| 9 | 22 | 15 | 10½ | 4 | — | — | — | — |
| *P* | 32 | 22 | — 4° | — | — | — | — | — |

Aus diesen Zahlen lassen sich die Schmelzlinien der pseudobinären Systeme Phenol—Acetamid bei verschiedenem, in jedem Falle konstantem Alkoholgehalt zeichnen, wie sie z. B. Fig. 7 wiedergibt. Man sieht aus diesen Kurven, in welcher Weise Alkohol als dritte Komponente die primäre Krystallisation der einzelnen Bodenkörper herabsetzt und im besonderen, wie sich mit steigendem Alkoholgehalt sowohl

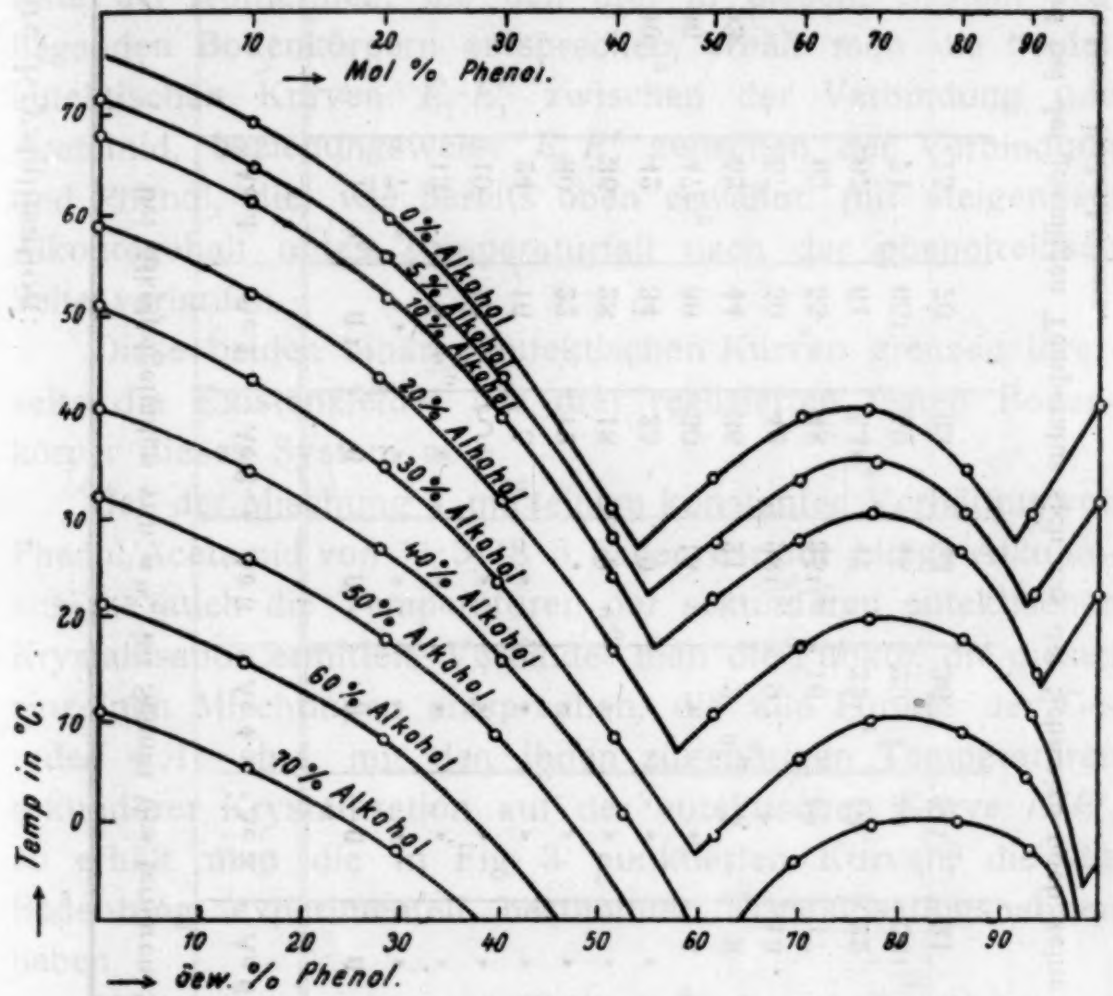



Fig. 7.

das binäre Eutektikum der Verbindung mit Acetamid, als noch in viel stärkerem Maße das der Verbindung mit Phenol nach der phenolreichen Seite verschiebt, so daß eine Mischung mit konstantem Verhältnis Phenol/Acetamid $= 93 \cdot 5/6 \cdot 5$ Mol bei Alkoholgehalten von 0 % und 5 % wohl noch primär Phenol abscheidet, bei einem solchen von 10 % hingegen bereits die Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid.

Ebenso lassen sich aus diesen Kurven die Horizontalschnitte durch das Raummodell für konstante Temperaturen ableiten.

Es erfolgt primäre Krystallisation:

| Bei einer Temperatur von | Bei Alkoholgehalten von $x$ % im Schnitt des ternären Systems | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *A P* | Ae *A* | Ae 1 | Ae 2 | Ae 3 | Ae 4 | Ae 5 | Ae 6 | Ae 7 | Ae 8 | Ae 9 | Ae *P* |
| 75° | 2 % | 1 % | fl [1] | fl | fl | fl | fl | fl | fl | fl | fl | fl |
| 70 | 12 | 7 | » | » | » | » | » | » | » | » | » | » |
| 65 | 22 | 13 | 5 % | » | » | » | » | » | » | » | » | » |
| 60 | 28½ | 19 | 10 | ~0 | » | » | » | » | » | » | » | » |
| 55 | 34 | 24 | 16 | 5 % | » | » | » | » | » | » | » | » |
| 50 | 38½ | 30 | 22 | 12 | » | » | » | » | » | » | » | » |
| 45 | 42½ | 36 | 28 | 18 | 3 % | » | » | » | » | » | » | » |
| 40 | 45½, 71, 79, 99½ | 42 | 34 | 25 | 9 | » | » | » | 1 % | » | » | ½ % |
| 35 | 49, 63, 86, 96 | 47½ | 39 | 30 | 15 | » | » | 4 % | 6 | » | » | 3½ |
| 30 | 52, 57, 90, 93 | 52 | 44 | 36 | 21 | 2 % | 3 % | 8 | 10 | 6 % | ½ % | 6½ |
| 25 | fest | 57 | 50 | 42 | 28½ | 9 | 7 | 13 | 15 | 12½ | 3 | 9 |
| 20 | » | 62 | 55 | 48 | 35½ | 16 | 12 | 17 | 20 | 18 | 6 | 11 |
| 15 | » | 67 | 61 | 53½ | 42 | 22½ | 16 | 22 | 25 | 23 | 10 [2] | 13 |
| 10 | » | 71 | 65½ | 59 | 48 | 29 | 20 | 26½ | 30 | 28½ | 20 [2] | 15 |
| 5 | » | 75 | 70 | 63 | 53 | 36 | 24½ | 31 | 34½ | 33½ | 29 [2] | 17 |

[1] »fl« bedeutet, daß bei der jeweiligen Temperatur sich aus der Schmelze noch keine Krystalle abscheiden.
[2] Auftreten eines anderen Bodenkörpers.

Zeichnet man also diese Alkoholgehalte im ternären Konzentrationsgebiet ein — alle Punkte liegen auf den Dreiecksseiten (*A P*, *A Ae*, beziehungsweise *P Ae*) oder auf den Geraden *Ae* 1 bis *Ae* 9 —, so erhält man die Isothermen von 5 zu 5°, wenn man die Punkte gleicher Temperatur miteinander verbindet.

Durch Verbindung der Schnittpunkte der verschiedenen Äste der Isothermen, die den drei in diesem System vorliegenden Bodenkörpern entsprechen, erhält man die beiden eutektischen Kurven $E_1 E_1'$ zwischen der Verbindung und Acetamid, beziehungsweise $E_2 E_2'$ zwischen der Verbindung und Phenol, die, wie bereits oben erwähnt, mit steigendem Alkoholgehalt unter Temperaturfall nach der phenolreichen Seite verlaufen.

Diese beiden binären eutektischen Kurven grenzen ihrerseits die Existenzfelder der drei realisierten festen Bodenkörper dieses System ab.

Bei der Mischung 4 mit einem konstanten Verhältnis von Phenol/Acetamid von 51·5/48·5 haben wir für einige Alkoholzusätze auch die Temperaturen der sekundären eutektischen Krystallisation ermittelt. Verbindet man die Punkte, die diesen einzelnen Mischungen entsprechen, die alle Punkte der Geraden 4 *Ae* sind, mit den ihnen zugehörigen Temperaturen sekundärer Krystallisation auf der eutektischen Kurve $E_1 E_1'$, so erhält man die in Fig. 3 punktierten Kurven, die die Bedeutung experimentell bestimmter Krystallisationsbahnen haben.

Um nun zu zeigen, daß man auf Grund der bisherigen Untersuchungen die Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid auch durch »Umkrystallisieren isolieren« kann, haben wir etwa 12 *g* einer Mischung von 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Acetamid in 2 bis 3 $cm^3$ Alkohol im Wasserbade gelöst. Beim Abkühlen schieden sich blättrige Krystalle ab, die zerrieben und im Vakuum getrocknet wurden.

4·040 *mg* gaben bei der mikroanalytischen Stickstoffbestimmung nach Pregl bei 732 *mm* und 19° 0·188 $cm^3$ $N_2$. Daraus berechnet sich $N_2 = 5{\cdot}24\,\%$, während sich für eine Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid $N = 5{\cdot}70\,\%$ berechnet.

Tabelle 3.

**System Benzamid—Phenol.**

| Menge Benzamid 5·02 *g* | | | | Menge Phenol 5·30 *g* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zusatz von Phenol | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Phenol | Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig | Zusatz von Benzamid | Gesamtmenge | Gewichtsprozente Phenol | Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig |
| 0·00 | 5·02 | 0·0 | 124·0 | 0·00 | 5·30 | 100·0 | 40·8 |
| 0·33 | 5·35 | 6·2 | 119·0 | 0·22 | 5·52 | 96·0 | 38·2 |
| 1·46 | 6·48 | 22·5 | 102·0 | 0·46 | 5·76 | 92·0 | 35·1 |
| 2·21 | 7·23 | 30·6 | 91·5 | 0·85 | 6·15 | 86·2 | 29·8 |
| 3·04 | 8·06 | 37·7 | 78·5 | 1·30 | 6·60 | 80·3 | 22·5 |
| 4·08 | 9·10 | 44·8 | 64 | 1·86 | 7·16 | 74·0 | 15·0 [2] |
| 5·96 | 10·98 | 54·2 | 45 | 2·09 | 7·39 | 71·8 | 17·5 [3] |
| 7·12 | 12·14 | 58·7 | 36·5 | 2·32 | 7·62 | 69·6 | 19·5 [3] |
| 8·74 | 13·76 | 63·5 | [1] | 2·70 | 8·00 | 66·2 | 22·0 [3] |
| | | | | 2·74 | 8·04 | 65·9 | 22·5 [3] |
| | | | | 3·10 | 8·40 | 63·2 | 23·5 [3] |
| | | | | 3·97 | 9·27 | 57·2 | 40·5 [4] |
| | | | | 5·21 | 10·51 | 50·4 | 53·3 [5] |
| | | | | 6·50 | 11·80 | 44·9 | 64·5 [6] |

[1] Bei 24° primäre Krystallisation von Benzamid, bei 23·5° (nach vorhergehender Unterkühlung) Auftreten eines neuen Bodenkörpers.

[2] Gleichzeitig eutektische Krystallisation. Diese erfolgt erst nach starker Unterkühlung auf 5°. Bei Anwesenheit von Impfkeimen läßt sich dann die wahre Gleichgewichtstemperatur ermitteln.

[3] Die erstmalige Krystallisation des neuen Bodenkörpers der Verbindung erfolgt erst nach starker Unterkühlung, die Gleichgewichtstemperatur läßt sich dann bei Anwesenheit von Impfkeimen zu der eben angeführten Temperatur ermitteln.

[4] Bei 40·5 primäre Krystallisation von Benzamid. Bei Abkühlung tritt bei 23·5 kein dem Umwandlungspunkt entsprechender Haltpunkt ein. Hingegen läßt sich bei starker Abkühlung der in bezug auf Benzamid unterkühlten Schmelze ein Haltpunkt bei 22·5° realisieren, der der primären Krystallisation der Verbindung entspricht. Dieser Temperaturpunkt gehört der instabilen Fortsetzung $C1$ der Kurve der Verbindung $CD$, siehe Fig. 2, an. Aus der Tatsache, daß die gesamte Kurve $1CD$ durch ein Maximum bei zirka 61 Gewichtsprozenten Phenol geht, sehen wir eine weitere Stütze für die Auffassung, daß die Verbindung aus 2 Molen Phenol und 1 Mol Benzamid zusammengesetzt ist.

[5] Bei 53·3 primäre Krystallisation von Benzamid. Bei starker Unterkühlung wurde ein sekundärer Haltpunkt bei 21·8° beobachtet, der also einen etwas unterkühlten Punkt der Umwandlungskurve: Benzamid + Schmelze → Verbindung darstellt (in Fig. $C2$).

Die Versuchsergebnisse bezüglich des binären Systems Phenol—Benzamid gibt die Tabelle 3 und Fig. 2 wieder. Wir haben bereits eingangs auf die Schwierigkeiten verwiesen, die bei der experimentellen Ausarbeitung der Schmelzlinien im Konzentrationsbereich von 64 bis 74 Gewichtsprozenten Phenol auftreten. In demselben liegt vom Umwandlungspunkt bei 22·5° und 64 Gewichtsprozenten Phenol bis zum Eutektikum mit Phenol bei 15° und 74 Gewichtsprozenten Phenol eine Verbindung von 1 Mol Benzamid und 2 Mol Phenol vor, die nur bei ungemein starker Unterkühlung bis auf 5° primär krystallisiert und sich aus primär einmal abgeschiedenem Benzamid nur sehr langsam und träge bildet. Zur Feststellung der wahren Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig muß man Sorge tragen, daß Impfkeime der Verbindung im Versuchsrohr zurückbleiben.

Mit Bezug auf die Ausführungen im einleitenden theoretischen Teil können wir uns hier auf die tabellarische Wiedergabe der Versuchsresultate beschränken.

# Über die Verseifung von Dimethyl- und Diäthylsulfat durch Natriummethylat, beziehungsweise -äthylat[1]

Von

J. Pollak und A. Baar

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1917)

In der Literatur finden sich Angaben[2] vor, die darauf hinweisen, daß Dimethylsulfat mit Wasser wesentlich rascher reagiert wie Diäthylsulfat. Kremann[3] hat ferner die Zersetzung von Dimethyl-, respektive Diäthylsulfat durch Wasser allein sowie bei Gegenwart von Wasserstoff-, beziehungsweise Hydroxylionen auch quantitativ studiert. Er fand, daß die Konstanten bei der Zersetzung des Dimethylsulfats durch Wasser, beziehungsweise bei Gegenwart von Wasserstoffionen größer sind als bei derjenigen des Diäthylsulfats. Die Zersetzung bei Gegenwart von Hydroxylionen, die ihm mit Rücksicht auf die Richtung seiner Versuche anscheinend ferner lag, studierte er bloß beim Diäthylsulfat.

Im Anschlusse an die Verarbeitung der Äthylierungsprodukte des Phloroglucins untersuchte nun im hiesigen

---

[1] Vorliegende Versuche waren bereits im Juli 1913 abgeschlossen. Ihre Veröffentlichung hat sich aus rein äußeren Gründen verzögert und erfolgt derzeit, da im hiesigen Laboratorium inzwischen interessante, mit diesen Versuchen wenn auch nur in entfernterem Zusammenhange stehende Beobachtungen gemacht wurden.

[2] Claesson, J. f. pr. Ch., *19*, 259 (1879).

[3] M. f. Ch., *28*, 13 (1907).

Institut Engländer[1] die Einwirkung von Hydroxylionen (Kaliumhydroxyd) auf Dimethylsulfat und Diäthylsulfat und beobachtete hierbei, daß die Verseifung des Dimethylsulfats wesentlich rascher verläuft als die des Diäthylsulfats. Bei Anwendung von 0·5 N Kalilauge bei 25° C. waren die Konstanten bei Berechnung der Versuchsreihen auf Grund der Formel für monomolekulare Reaktionen beim Dimethylsulfat etwa 45mal so groß wie beim Diäthylsulfat. Das Verhältnis der Konstanten bei der Einwirkung von Wasser hatte Kremann[2] hingegen seinerzeit bloß wie 5 : 1 gefunden. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Alkylsulfate bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd ist also von ganz anderer Größenordnung als wie bei derjenigen von Wasser. Dies erscheint zunächst auffällig, da der Reaktionsverlauf bei Methyl- und Äthylderivaten im allgemeinen keine so stark abweichende Geschwindigkeit aufweist. Da es sich um Reaktionen im heterogenen System handelt, konnte man a priori daran denken, daß die weitaus größere Geschwindigkeit der Reaktion des Dimethylsulfats durch einen wesentlichen Unterschied in der Löslichkeit des Dimethyl-, respektive des Diäthylsulfats erklärt werden könne. Es wäre nämlich denkbar, daß bei der Reaktion mit Wasser der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Sulfate nicht in Betracht kommt, wohl aber bei der mit Alkali. Mit Wasser könnte nämlich die Verseifungsgeschwindigkeit kleiner sein als die Auflösungsgeschwindigkeit, so daß stets genügende Mengen Substanz in Lösung vorhanden wären und tatsächlich als Reaktionsgeschwindigkeit die Verseifungsgeschwindigkeit bestimmt würde. Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkali hingegen könnte bei beiden Dialkylsulfaten eine viel größere sein, so daß beim schwerer löslichen Diäthylsulfat stets eine geringere Substanzmenge in der Lösung vorhanden wäre, als jeweilig das Alkali zu verseifen vermag und folglich als Reaktionsgeschwindigkeit die Auflösungsgeschwindigkeit bestimmt würde.[3] Beim Dimethylsulfat hingegen, falls es ausreichend

[1] Unveröffentlichte Beobachtung.

[2] l. c.

[3] Siehe Kremann, M. f. Ch., *26*, 316 (1905).

löslich ist, würde nach dieser Annahme auch bei der Umsetzung mit Alkali die Verseifungsgeschwindigkeit tatsächlich als Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Andrerseits kann es sich aber hier auch um eine spezielle Eigentümlichkeit der Reaktion mit Hydroxylionen handeln, da es doch ganz gut denkbar ist, daß bei dieser Reaktion das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei der Einwirkung auf die beiden Sulfate ein wesentlich abweichendes ist von demjenigen bei der Einwirkung von Wasser. Um zu prüfen, ob und inwieweit die erste Hypothese — Abhängigkeit der zutage tretenden Reaktionsgeschwindigkeit von der verschiedenen Löslichkeit der beiden Sulfate — zutrifft, sollte zunächst die Umsetzung der beiden Dialkylsulfate in homogenem System unter verschiedenen Verhältnissen geprüft werden. Ein derartiger Fall wurde bereits von Kremann studiert. Derselbe hatte die Umsetzung der beiden Dialkylsulfate mit Methylalkohol und mit Äthylalkohol[1] bei höheren Temperaturen (z. B. 55°) untersucht und gefunden, daß ähnlich wie bei der Einwirkung von Wasser im heterogenen System die Reaktionen bei Dimethylsulfat etwa drei- bis viermal so rasch verlaufen wie beim Diäthylsulfat. Es hat sich nun zunächst darum gehandelt, festzustellen, ob bei der Einwirkung einer zirka 0·05 N äthylalkoholischen Natriumäthylatlösung auf die beiden Dialkylsulfate das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten analog ist wie bei der Einwirkung von Wasser in heterogenem, beziehungsweise von Alkohol in homogenem System oder ob es sich so verhält wie bei der Einwirkung von Alkali im heterogenen System. Im ersteren Falle könnte man bis zu einem gewissen Grade schließen, daß die wesentlich verschiedene Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Reaktion des Dimethylsulfats, respektive des Diäthylsulfats mit Alkali im heterogenen System im Zusammenhange steht mit der abweichenden Löslichkeit der beiden Alkylsulfate in Wasser. Die Untersuchung zeigte jedoch, daß auch mit Natriumäthylat Dimethylsulfat bei 25° zirka 35mal so rasch reagiert wie das Diäthylsulfat.

---

[1] M. f. Ch., *27*, 1265 (1906).

Nachdem Kremann mit Äthylalkohol seinerzeit bei höheren Temperaturen gearbeitet hatte, wurde zur Vorsicht die Einwirkung desselben auf beide Dialkylsulfate auch bei 25° studiert. Es konnte hierbei festgestellt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten bei dieser Reaktion im Verhältnisse wie 1 : 4·6 stehen. Der absolute Wert der Konstanten war andrerseits so klein, daß die Reaktion mit Äthylalkohol gegenüber der mit Natriumäthylat zweifellos vernachlässigt werden kann. Die Voraussetzung für die Versuche mit Natriumäthylat war, daß das entstehende äthyl-, beziehungsweise methylschwefelsaure Natrium unter den obwaltenden Bedingungen innerhalb der Beobachtungszeit nicht weiter verseift wird, wovon wir uns nach Ablauf der Reaktionsdauer durch Prüfen der angesäuerten Lösungen der Alkylsulfate mit Bariumchlorid überzeugen konnten. Für das äthylschwefelsaure Natrium lagen übrigens bereits ähnliche Beobachtungen vor. Kremann[1] hatte nämlich beobachtet, daß äthylschwefelsaures Natrium sich mit Ätznatron bei 66° zu schwefelsaurem Natrium nur mit unmeßbar langsamer Geschwindigkeit umsetzt. Abweichend von dieser Angabe konnte allerdings Linhart[2] feststellen, daß äthylschwefelsaures Natrium sich bei 60° innerhalb acht Tagen zu 16 % in schwefelsaures Natrium umwandelt. Aber auch nach dieser Beobachtung verläuft die weitere Reaktion des äthylschwefelsauren Natriums mit Ätznatron so langsam, daß sie bei 25° innerhalb unserer Beobachtungsdauer vernachlässigt werden kann.

Es wurde weiterhin die Einwirkung von Äthylalkohol sowie diejenige einer zirka 0·05 N äthylalkoholischen Natriumäthylatlösung auf die beiden Dialkylsulfate bei 0° untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung der Dialkylsulfate mit Äthylalkohol war gegenüber derjenigen mit Alkoholat auch bei dieser Temperatur so klein, daß die Reaktion mit Alkohol vollkommen in den Hintergrund tritt. Es zeigte sich ferner, daß auch bei 0° das Dimethylsulfat viel rascher reagiert als das Diäthylsulfat, und zwar war das Verhältnis der Reaktions-

---

[1] M. f. Ch., *31*, 171 (1910).

[2] Amer. Journ. Science, Silliman (4), *35*, 283 (1913).

geschwindigkeiten bei der Einwirkung von Natriumäthylat so wie 58 : 1, während es bei der Einwirkung von Äthylalkohol auf die beiden Sulfate wie 5·7 : 1 sich verhielt.

Bereits diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die große Verschiedenheit in der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Alkali auf die beiden Sulfate im heterogenen System nicht auf die verschiedene Löslichkeit zurückgeführt werden kann, da doch ähnliche Unterschiede auch bei der Reaktion im homogenen System beobachtet wurden. Der große Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit findet vielmehr seine Erklärung anscheinend im Charakter der Reaktion. Bei der Einwirkung von Ätzkali im heterogenen sowie bei derjenigen von Natriumäthylat im homogenen System erfolgt der Austausch je eines Alkylrestes gegen Alkalimetall unter Bildung von Alkohol, beziehungsweise Äther:

$$SO_2\langle^{OR}_{OR} + KOH = SO_2\langle^{OR}_{OK} + ROH,$$

beziehungsweise

$$SO_2\langle^{OR}_{OR} + NaOC_2H_5 = SO_2\langle^{OR}_{ONa} + ROC_2H_5.$$

Bei der Reaktion mit Wasser im heterogenen, beziehungsweise bei derjenigen mit Alkohol im homogenen System wird je ein Alkylrest gegen Wasserstoff ausgetauscht, wobei gleichzeitig ebenfalls Alkohol, beziehungsweise Äther entsteht:

$$SO_2\langle^{OR}_{OR} + H_2O = SO_2\langle^{OR}_{OH} + ROH,$$

beziehungsweise

$$SO_2\langle^{OR}_{OR} + C_2H_5OH = SO_2\langle^{OR}_{OH} + ROC_2H_5.$$

Bei ersterem Reaktionstypus — Austausch des Alkyls gegen Alkalimetall — ist nun offenbar die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher der Methylrest austritt, sowohl im heterogenen als auch im homogenen System von anderer Größenordnung als diejenige beim Ersatz des Äthylrestes, mag hierbei Alkohol oder Äther als Nebenprodukt entstehen.

Die zweite Reaktionsgattung hingegen — Ersatz des Alkyls durch Wasserstoff — erfolgt beim Dimethylsulfat zwar auch rascher als beim Diäthylsulfat, der Koeffizient der Reaktionsgeschwindigkeiten ist aber ein wesentlich kleinerer als wie bei dem ersteren Reaktionsschema.

Daß andrerseits die Löslichkeit der beiden Alkylsulfate in Wasser eine verschiedene ist, was auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit Ätzalkali im heterogenen System einen Einfluß ausüben kann, wird durch das Verhalten der beiden Dialkylsulfate gegenüber wässerigen Alkoholen sehr wahrscheinlich gemacht. Es wurde nämlich die Umsetzung der beiden Alkylsulfate mit Äthylalkohol von steigendem Wassergehalte untersucht. Hierbei ergaben sich Konstanten, deren Größe mit der Verdünnung des Alkohols stetig zunahm. Ferner zeigte es sich, daß das Diäthylsulfat bereits in 20prozentigem Alkohol nicht genügend löslich ist, während das Dimethylsulfat noch in 11·5prozentigem Alkohol gut stimmende Konstanten lieferte und selbst in 9prozentigem Alkohol für die vorliegenden Versuche noch genügend löslich war.

Im Anschlusse an die beiden Versuchsreihen mit Natriumäthylat wurden beide Dialkylsulfate auch mit Methylalkohol, beziehungsweise mit einer zirka 0·05 N methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat in Reaktion gebracht. Die Untersuchung der Einwirkung von Methylalkohol auf die beiden Dialkylsulfate zeigte in Übereinstimmung mit den von Kremann bei 55° gemachten Beobachtungen,[1] daß sowohl Diäthylsulfat als auch Dimethylsulfat mit Methylalkohol rascher reagieren als wie mit Äthylalkohol und daß andrerseits die Reaktionsgeschwindigkeit auch hier bei der Umsetzung des Dimethylsulfats die größere ist. A priori wurde nun erwartet, daß beide Dialkylsulfate entsprechend ihrer größeren Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Methylalkohol als bei derjenigen von Äthylalkohol sich auch mit Natriummethylatlösung rascher umsetzen werden als wie mit der gleichnormalen Natriumäthylatlösung. Dementsprechend wurden die Versuche mit Natriummethylat sofort bei 0° angesetzt. Die

1 L. c.

Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Dimethylsulfat und Natriummethylat war nun auch in diesem Falle von anderer Größenordnung als wie diejenige bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Diäthylsulfat. Unerwartet war jedoch, daß beide Alkylsulfate mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung ganz wesentlich langsamer reagieren als mit Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung. Bei Durchsicht der Literatur zeigte sich alsbald, daß bereits früher in ähnlichen Fällen einige Forscher einen rascheren Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Natriumäthylat als wie bei derjenigen von Natriummethylat beobachtet hatten. So fanden dies Lobry de Bruyn und Steger[1] bei der Reaktion der beiden Alkoholate mit Jodmethyl und Jodäthyl, respektive Steger[2] bei derjenigen mit Ortho- und Paradinitrobenzol. Ferner beobachtete Kremann,[3] daß Ätznatron in höheren Alkoholen die Ester der Essigsäure rascher verseift als in niedrigeren. Lobry de Bruyn und Steger, respektive Steger suchten für ihre Beobachtungen keine endgültige theoretische Erklärung. Steger beschränkte sich vielmehr darauf zu bemerken, daß die beschleunigende Wirkung des Methylalkohols mehr als ausgeglichen ist durch die Tatsache, daß das Natrium an Methoxyl stärker gebunden ist als wie an das Äthoxyl. Kremann hingegen glaubt die Beobachtung, daß die Verseifung mit Ätznatron in äthylalkoholischer Lösung rascher vor sich geht als wie in methylalkoholischer, durch seine Versuchsergebnisse aufklären zu können. Wasserzusatz verursacht nämlich in den von ihm studierten Fällen in äthylalkoholischer Lösung eine erhebliche Beschleunigung, in methylalkoholischer hingegen ist er von relativ geringerem Einflusse. Die größere Verseifungsgeschwindigkeit durch Ätznatron in Äthylalkohol führt Kremann demnach auf die Anwesenheit der unvermeidlichen Spuren von Wasser zurück. Den stärker beschleunigenden Einfluß des Wassers bei höheren Alkoholen versucht er weiterhin dadurch zu erklären, daß unter sonst gleichen Umständen der schwächeren elektronegativen Natur

[1] Trav. Chem., *18*, 321 (1899).
[2] Trav. Chem., *18*, 20 (1899).
[3] M. f. Ch., *26*, 279 (1905).

des höheren Alkoholations entsprechend, die Konzentration desselben gegenüber derjenigen des Hydroxylions stärker zurücktritt, daß also, je höher der Alkohol ist, einen um so größeren Anteil an der Verseifung das rascher reagierende Hydroxylion übernimmt.

Es muß nun zunächst betont werden, daß im vorliegenden Falle von Haus aus nicht Ätznatron in Alkohol gelöst, sondern eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol zur Verwendung kam und daß trotzdem der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten gegenüber den beiden Alkoholen wesentlich größer war als wie derjenige, den Kremann selbst bei Anwendung von alkoholischer Lösung von Ätznatron beobachtet hatte. Bereits dieser Umstand läßt für die Verseifung der Dialkylsulfate Kremann's Erklärung wenig wahrscheinlich erscheinen. Jedenfalls muß betont werden, daß Kremann's Erklärung, falls sie auch in den von ihm beobachteten Fällen zutreffen sollte, bei Verseifungen von Estern durch Alkoholate keinesfalls allgemeine Anwendung finden kann. Dies zeigen die von Lobry de Bruyn und Steger[1] untersuchten Fälle.

Diese Forscher beobachteten, daß sowohl beim Jodmethyl als wie beim Jodäthyl die Umsetzung mit Natriumäthylat durch Wasserzusatz verlangsamt, diejenige von Natriummethylat hingegen durch die ersten Anteile Wasser beschleunigt wird. Die Reaktion mit Natriumäthylat verläuft trotzdem beim Jodmethyl zirka sechsmal und beim Jodäthyl zirka dreimal rascher als die mit Natriummethylat. In diesen Fällen kann also die größere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung des Äthylats wohl nicht auf spurenweise Anwesenheit von Wasser zurückgeführt werden. Lobry de Bruyn und Steger betonen übrigens auch, daß bei der Umsetzung in anderen Medien als wie Wasser neben dem elektrolytischen Dissoziationsgrade gleichzeitig andere unbekannte Umstände eine Rolle spielen.

Eine Erklärung für die größeren Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Verseifung der Dialkylsulfate durch Natriumäthylat gegenüber derjenigen durch Natriummethylat könnten

---

[1] L. c.

vielleicht die Beobachtungen von Wegscheider und Amann[1] bei der Verseifung der Äthylester der Phtalsäure durch Alkalien ermöglichen. Dieselben fanden, daß die Reaktion sich zwischen undissoziiertem phtalestersauren Natrium und undissoziiertem weingeistigen Natron abspielt. Falls nun auch bei den Dialkylsulfaten die Verseifung durch den undissoziierten Anteil der Alkylate eine wesentliche Rolle spielt, ist es verständlich, daß die Reaktion mit Äthylat rascher vor sich geht als mit Methylat, da der undissoziierte Anteil beim Natriumaethylat voraussichtlich größer ist.

## Versuche.

Bezüglich der Versuchsanordnung möge folgendes bemerkt werden:

Bei den Reaktionen mit Alkoholen wurden zirka 0·5 $cm^3$ des frisch destillierten, auf die Versuchstemperatur gebrachten Dialkylsulfats mit genau kalibrierten Pipetten abgemessen und in kleinen Kölbchen mit 40 $cm^3$ des betreffenden, auch bereits vorher auf die Versuchstemperatur gebrachten Alkohols übergossen. Die gut verschlossenen Kölbchen kamen in den Thermostaten, beziehungsweise in ein mit Eis gefülltes und gut isoliertes Gefäß. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde die Menge der gebildeten Alkylschwefelsäure mit Hilfe einer genau gestellten, zirka $^1/_{10}$ N Alkalilösung titriert ($x$-Wert der Tabelle). Der $a$-Wert wurde jeweilig auf Grund des Fassungsvermögens der Pipette berechnet. Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte auf Grund der Formel für monomolekulare Reaktionen. Bei den Versuchen mit Alkoholaten wurden zirka 0·25 $cm^3$ der Dialkylsulfate in genau kalibrierten Pipetten abgemessen und in einem Kolben mit 250 $cm^3$ der zirka 0·05 N bereits früher auf die Versuchstemperatur gebrachten Natriumalkoholatlösung übergossen. Die verschlossenen Kolben kamen ebenfalls in den Thermostaten, beziehungsweise in das eisgefüllte Gefäß. Gleichzeitig wurden in einer blinden Probe 250 $cm^3$ des betreffenden Alkoholates mit einer genau gestellten zirka normalen Salzsäure (unter Anwendung von zirka

[1] M. f. Ch., *36*, 549 (1915).

$^1/_{10}$ N Lösungen zum Zurücktitrieren) titriert. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde in jedem einzelnen Falle der Kolbeninhalt mit einer genau abgemessenen, auf die Versuchstemperatur gebrachten Menge der Salzsäure, die auf Grund der blinden Probe zur Neutralisation des gesamten Alkoholats ausreichend war, versetzt und mit zirka $^1/_{10}$ N Lauge auf Neutralität titriert. Die bei der blinden Probe verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Normalsäure abzüglich der jeweilig noch verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Normalsäure ergab mit 10 multipliziert die Menge der entstandenen Alkylschwefelsäure in Kubikzentimetern $^1/_{10}$ N Lösung ausgedrückt ($x$-Wert der Tabelle). Der $a$-Wert konnte hier ebenfalls aus dem Inhalte der Pipette berechnet werden. Die Ermittlung der Konstanten erfolgte auch in diesem Falle mit Rücksicht auf den großen Überschuß an Alkoholaten unter Zugrundelegung der Formel für monomolekulare Reaktionen. Zur Vorsicht wurde eine Reaktionsreihe auch bimolekular berechnet, wobei sich jedoch keine bessere Übereinstimmung ergab.

Die in den nachfolgenden Tabellen enthaltenen Konstanten sind alle nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

berechnet. Der absolute Wert der Konstanten ergibt sich also durch Multiplikation dieser Zahlen mit 2·3026.

## Diäthylsulfat und absoluter Äthylalkohol bei 25°.

$a = 37{\cdot}42$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 1739 | 7·94 | 29·48 | 0·000060 |
| 2821 | 11·80 | 25·62 | 0·000058 |
| 3131 | 12·91 | 24·51 | 0·000059 |
| 3908 | 15·49 | 21·93 | 0·000059 |
| 4111 | 16·00 | 21·42 | 0·000059 |
| 4220 | 16·40 | 21·02 | 0·000059 |
| 4647 | 17·53 | 19·89 | 0·000059 |
| 5479 | 19·59 | 17·83 | 0·000059 |
| 5601 | 20·00 | 17·42 | 0·000059 |
| 5906 | 20·74 | 16·68 | 0·000059 |
| 7153 | 23·34 | 14·08 | 0·000059 |
| 8139 | 25·28 | 12·14 | 0·000060 |
| | | | Mittel 0·000059 |

## Dimethylsulfat und absoluter Äthylalkohol bei 25°.

| Versuchsreihe | $a$ |
|---|---|
| I | 52·75 |
| II | 54·15 |
| III | 51·42 |

| Versuchsreihe | $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 26 | 0·92 | 51·83 | 0·00029 |
| I | 40 | 1·38 | 51·37 | 0·00029 |
| I | 172 | 5·18 | 47·57 | 0·00026 |
| I | 985 | 23·66 | 29·09 | 0·00026 |
| II | 1040 | 26·00 | 28·15 | 0·00027 |
| II | 1277 | 29·88 | 24·27 | 0·00027 |
| III | 1345 | 28·61 | 22·81 | 0·00026 |
| III | 1426 | 29·74 | 21·68 | 0·00026 |
| I | 1487 | 31·50 | 21·25 | 0·00026 |
| II | 1508 | 32·86 | 21·29 | 0·00027 |
| I | 2402 | 40·00 | 12·75 | 0·00026 |
| III | 2413 | 39·03 | 12·39 | 0·00026 |
| III | 2855 | 42·11 | 9·31 | 0·00026 |
| III | 3851 | 46·20 | 5·22 | 0·00026 |
| II | 6787 | 53·33 | 0·82 | 0·00027 |
| | | | | Mittel 0·00027 |

**Diäthylsulfat und absoluter Methylalkohol bei 25°.**

$a = 40{\cdot}49$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 362 | 3·56 | 36·93 | 0·00011 |
| 944 | 8·69 | 31·80 | 0·00011 |
| 1051 | 9·36 | 31·13 | 0·00011 |
| 1120 | 9·85 | 30·64 | 0·00011 |
| 1224 | 10·65 | 29·84 | 0·00011 |
| 1374 | 11·87 | 28·62 | 0·00011 |
| 1397 | 11·91 | 28·58 | 0·00011 |
| 1740 | 14·40 | 26·09 | 0·00011 |
| 2400 | 18·50 | 21·99 | 0·00011 |
| 2805 | 20·43 | 20·06 | 0·00011 |
| 2839 | 20·25 | 20·24 | 0·00011 |
| 3960 | 25·81 | 14·68 | 0·00011 |
| 6778 | 33·22 | 7·27 | 0·00011 |
| 11197 | 38·39 | 2·10 | 0·00011 |
| 13043 | 38·95 | 1·54 | 0·00011 |
| 14591 | 39·50 | 0·99 | 0·00011 |
| 19583 | 40·28 | 0·21 | 0·00012 |
| 19992 | 40·20 | 0·29 | 0·00011 |
| | | | Mittel 0·00011 |

## Dimethylsulfat und absoluter Methylalkohol bei 25°.

| Versuchsreihe | $a$ |
|---|---|
| I | 51·27 |
| II | 55·64 |

| Versuchsreihe | $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 134 | 6·80 | 44·47 | 0·00046 |
| I | 253 | 11·88 | 39·39 | 0·00045 |
| I | 284 | 13·48 | 37·79 | 0·00047 |
| I | 294 | 13·76 | 37·51 | 0·00046 |
| I | 301 | 13·72 | 37·55 | 0·00045 |
| I | 411 | 17·65 | 33·62 | 0·00045 |
| I | 501 | 20·42 | 30·85 | 0·00044 |
| I | 507 | 20·55 | 30·72 | 0·00044 |
| I | 518 | 20·30 | 30·97 | 0·00042 |
| II | 801 | 29·83 | 25·81 | 0·00042 |
| II | 914 | 34·00 | 21·64 | 0·00045 |
| I | 956 | 32·20 | 19·07 | 0·00045 |
| II | 998 | 34·86 | 20·78 | 0·00043 |
| I | 1007 | 32·50 | 18·77 | 0·00043 |
| I | 1026 | 33·55 | 17·72 | 0·00045 |
| I | 1066 | 33·77 | 17·50 | 0·00044 |
| I | 1072 | 33·48 | 17·79 | 0·00043 |
| I | 1102 | 34·36 | 16·91 | 0·00044 |
| I | 1195 | 35·54 | 15·73 | 0·00043 |
| I | 1297 | 38·19 | 13·08 | 0·00046 |
| I | 1337 | 37·80 | 13·47 | 0·00043 |
| I | 1341 | 38·27 | 13·00 | 0·00044 |
| I | 1356 | 38·74 | 12·53 | 0·00045 |
| I | 1379 | 39·04 | 12·23 | 0·00045 |
| I | 1429 | 39·05 | 12·22 | 0·00044 |
| I | 1579 | 41·60 | 9·67 | 0·00046 |
| I | 1596 | 41·40 | 9·87 | 0·00045 |
| I | 1625 | 41·65 | 9·62 | 0·00045 |
| I | 1934 | 43·42 | 7·85 | 0·00042 |
| I | 2544 | 47·00 | 4·27 | 0·00042 |
| I | 2610 | 47·98 | 3·29 | 0·00046 |
| I | 5400 | 51·07 | 0·20 | 0·00045 |
| | | | | Mittel 0·00044 |

## Diäthylsulfat und Natriumäthylat bei 25°.

| Versuchsreihe | Verbrauch von $n$ HCl für 250 $cm^3$ = Bl. Pr. | Normalität der Natriumäthylatlösung |
|---|---|---|
| I | 13·364 | 0·0535 |
| II | 13·35 | 0·0534 |
| III | 13·23 | 0·0529 |

$a = 19·02$

| Versuchsreihe | $t$ (Min.) | Kubikzentimeter noch verbrauchter Säure = S | $x$ = 10 (Bl. Pr.— S) | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|
| II | 23 | 12·969 | 3·81 | 15·21 | 0·0042 |
| III | 43 | 12·529 | 7·01 | 12·01 | 0·0046 |
| III | 45 | 12·494 | 7·36 | 11·66 | 0·0047 |
| II | 49 | 12·528 | 8·22 | 10·80 | 0·0050 |
| III | 56 | 12·422 | 8·08 | 10·94 | 0·0043 |
| III | 75 | 12·168 | 10·62 | 8·40 | 0·0047 |
| II | 83 | 12·147 | 12·03 | 6·99 | 0·0052 |
| III | 88 | 12·057 | 11·73 | 7·29 | 0·0047 |
| III | 92 | 12·079 | 11·51 | 7·51 | 0·0044 |
| II | 121 | 11·997 | 13·53 | 5·49 | 0·0045 |
| III | 135 | 11·907 | 13·23 | 5·79 | 0·0038 |
| I [1] | 156 | 10·639 | 27·25 | 9·20 | 0·0038 |
| | | | | | Mittel 0·0045 |

[1] Bei diesem Versuche wurde eine andere (zirka 0·5 $cm^3$) Pipette verwendet, für welche sich $a = 36·45$ berechnet.

## Dimethylsulfat und Natriumäthylat bei 25°.

Verbrauch von $n$ HCl für 250 $cm^3$ der Äthylatlösung = 13·51 $cm^3$ (Bl. Pr.).
Natriumäthylatlösung = 0·054 N.

$a = 26·13$

| $t$ (Minuten) | Kubikzentimeter noch verbrauchter Säure = S | $x$ = 10 (Bl. Pr.— S) | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| 2·166 | 12·066 | 14·44 | 11·69 | 0·16 |
| 3·033 | 11·896 | 16·14 | 9·99 | 0·14 |
| 4·27 | 11·423 | 20·87 | 5·26 | 0·16 |
| 4·6 | 11·250 | 22·60 | 3·53 | 0·19 |
| | | | | Mittel 0·16 |

## Diäthylsulfat und zirka 75 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·849 bei 26° C.

| Versuchsreihe | $a$ |
|---|---|
| I | 40·49 |
| II | 43·19 |

| Versuchsreihe | $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 913 | 16·32 | 24·17 | 0·00024 |
| II | 979 | 18·20 | 24·99 | 0·00024 |
| II | 1397 | 23·23 | 19·96 | 0·00024 |
| I | 1419 | 22·00 | 18·49 | 0·00024 |
| II | 1589 | 25·86 | 17·33 | 0·00025 |
| I | 1856 | 25·81 | 14·68 | 0·00024 |
| I | 2804 | 30·17 | 10·32 | 0·00021 |
| | | | | Mittel 0·00024 |

## Dimethylsulfat und zirka 75 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·849 bei 26° C.

$a = 55·64$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 142 | 15·01 | 40·63 | 0·00096 |
| 278 | 25·60 | 30·04 | 0·00096 |
| 361 | 30·52 | 25·12 | 0·00096 |
| 466 | 35·22 | 20·42 | 0·00093 |
| 517 | 37·84 | 17·80 | 0·00096 |
| 1228 | 52·18 | 3·46 | 0·00098 |
| | | | Mittel 0·00096 |

## Diäthylsulfat und zirka 45 % Äthylalkohol bei 45°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·918 bei 28·5° C.

$a = 40{\cdot}49$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 251 | 11·19 | 29·30 | 0·00056 |
| 470 | 18·39 | 22·10 | 0·00056 |
| 1029 | 29·41 | 11·08 | 0·00055 |
| 1107 | 30·71 | 9·78 | 0·00056 |
| | | | Mittel 0·00056 |

## Dimethylsulfat und zirka 45 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·918 bei 28·5° C.

$a = 55{\cdot}64$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 118 | 22·20 | 33·44 | 0·0019 |
| 185 | 29·80 | 25·84 | 0·0018 |
| 288 | 39·45 | 16·19 | 0·0019 |
| 419 | 45·45 | 10·19 | 0·0018 |
| | | | Mittel 0·0018 |

## Diäthylsulfat und zirka 27·5 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·956 bei 23° C.

| Versuchsreihe | $a$ |
|---|---|
| I | 40·49 |
| II | 43·19 |

| Versuchsreihe | $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 46 | 4·68 | 35·81 | 0·0012 |
| I | 72 | 7·12 | 33·37 | 0·0012 |
| I | 122 | 10·57 | 29·92 | 0·0011 |
| I | 177 | 14·58 | 25·91 | 0·0011 |
| II | 448 | 29·45 | 13·74 | 0·0011 |
| II | 500 | 30·93 | 12·26 | 0·0011 |
| II | 857 | 37·85 | 5·34 | 0·0011 |
| | | | | Mittel 0·0011 |

## Dimethylsulfat und zirka 27·5 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·956 bei 23° C.

$a = 55{\cdot}64$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 30 | 10·99 | 44·65 | 0·0032 |
| 33 | 11·31 | 44·33 | 0·0030 |
| 57 | 18·00 | 37·64 | 0·0030 |
| 118 | 31·00 | 24·64 | 0·0030 |
| 132 | 32·59 | 23·05 | 0·0029 |
| | | | Mittel 0·0030 |

## Dimethylsulfat und zirka 16 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·973 bei 22·5°.

$a = 59{\cdot}35$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 29 | 13·71 | 45·64 | 0·0039 |
| 56 | 23·22 | 36·13 | 0·0038 |
| 109 | 37·14 | 22·21 | 0·0039 |
| 168 | 46·16 | 13·19 | 0·0039 |
| 195 | 48·66 | 10·69 | 0·0038 |
| | | | Mittel 0·0039 |

## Dimethylsulfat und zirka 11·5 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·978 bei 26°.

$a = 59{\cdot}35$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 29 | 14·89 | 44·46 | 0·0043 |
| 30 | 14·96 | 44·39 | 0·0042 |
| 48 | 20·84 | 38·51 | 0·0039 |
| 99 | 35·37 | 23·98 | 0·0040 |
| 152 | 45·06 | 14·29 | 0·0041 |
| 187 | 48·66 | 10·69 | 0·0040 |
| | | | Mittel 0·0041 |

## Diäthylsulfat und absoluter Äthylalkohol bei 0°.

$a = 43 \cdot 19$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 2484 | 0·60 | 42·59 | 0·0000024 |
| 3953 | 0·87 | 42·32 | 0·0000022 |
| 5891 | 1·22 | 41·97 | 0·0000021 |
| 9970 | 1·81 | 41·38 | 0·0000019 |
| 18356 | 3·67 | 39·52 | 0·0000021 |
| | | | Mittel 0·0000021 |

## Dimethylsulfat und absoluter Äthylalkohol bei 0°.

$a = 59 \cdot 35$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 1125 | 2·05 | 57·30 | 0·000014 |
| 1141 | 2·20 | 57·15 | 0·000014 |
| 2570 | 3·89 | 55·46 | 0·000011 |
| 3954 | 5·84 | 53·51 | 0·000011 |
| 5912 | 8·55 | 50·80 | 0·000011 |
| 11527 | 15·70 | 43·65 | 0·000012 |
| 12916 | 16·94 | 42·41 | 0·000011 |
| 15695 | 19·85 | 39·50 | 0·000011 |
| 18381 | 21·57 | 37·78 | 0·000011 |
| | | | Mittel 0·000012 |

## Diäthylsulfat und absoluter Methylalkohol bei 0°.

$a = 43 \cdot 19$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 1719 | 1·26 | 41·93 | 0·0000075 |
| 3160 | 2·37 | 40·82 | 0·0000078 |
| 4545 | 2·88 | 40·31 | 0·0000066 |
| | | | Mittel 0·0000073 |

## Dimethylsulfat und absoluter Methylalkohol bei 0°.

$a = 59{\cdot}35$

| $t$ (Minuten) | $x$ | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 1706 | 5·05 | 54·30 | 0·000023 |
| 3134 | 8·86 | 50·49 | 0·000022 |
| 4538 | 14·25 | 45·10 | 0·000026 |
| 7129 | 20·41 | 38·94 | 0·000026 |
| | | | Mittel 0·000024 |

## Diäthylsulfat und Natriumäthylat bei 0° C.

| Versuchsreihe | Verbrauch von $n$ HCl für 250 $cm^3$ = Bl. Pr. | Normalität der Natriumäthylatlösung |
|---|---|---|
| I | 13·554 | 0·0542 |
| II | 13·265 | 0·0531 |

$a = 19{\cdot}02$

| Versuchsreihe | $t$ (Min.) | Kubikzentimeter noch verbrauchter Säure = S | $x$ = 10 (Bl. Pr. — S) | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 307 | 13·318 | 2·36 | 16·66 | 0·00019 |
| II | 468 | 12·979 | 2·86 | 16·16 | 0·00015 |
| II | 894 | 12·726 | 5·39 | 13·63 | 0·00016 |
| II | 1008 | 12·681 | 5·84 | 13·18 | 0 00016 |
| II | 1133 | 12·576 | 6·89 | 12·13 | 0·00017 |
| I | 1385 | 12·679 | 8·75 | 10·27 | 0·00019 |
| I | 1810 | 12·544 | 10·10 | 8·92 | 0·00018 |
| | | | | | Mittel 0·00017 |

## Dimethylsulfat und Natriumäthylat bei 0°.

| Versuchsreihe | Verbrauch von $n$ HCl für 250 $cm^3$ = Bl. Pr. | Normalität der Natriumäthylatlösung |
|---|---|---|
| I | 13·554 | 0·0542 |
| II | 13·265 | 0·0531 |

$a = 26·13$

| Versuchsreihe | $t$ (Min.) | Kubikzentimeter noch verbrauchter Säure = S | $x$ = 10 (Bl. Pr.— S) | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|
| II | 29 | 11·91 | 13·55 | 12·58 | 0·0109 |
| II | 47 | 11·554 | 17·11 | 9·02 | 0·0098 |
| II | 48 | 11·567 | 16·98 | 9·15 | 0·0095 |
| I | 61 | 11·485 | 20·69 | 5·44 | 0·0112 |
| II | 85 | 11·006 | 22·59 | 3·54 | 0·0102 |
| II | 92 | 11·095 | 21·70 | 4·43 | 0·0084 |
| II | 120 | 10·883 | 23·82 | 2·31 | 0·0088 |
| I | 144 | 11·052 | 25·02 | 1·11 | 0·0095 |
| I | 170 | 10·983 | 25·71 | 0·42 | 0·0105 |
| | | | | | Mittel 0·0099 |

## Diäthylsulfat und Natriummethylat bei 0°.

Verbrauch von $n$ HCl für 250 $cm^3$ der Natriummethylatlösung = 13·309 $cm^3$ (Bl. Pr.).

Natriummethylatlösung 0·0532 N.

$a = 19·02$

| $t$ (Minuten) | Kubikzentimeter noch verbrauchter Säure = S | $x$ = 10 (Bl. Pr.— S) | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| 393 | 13·157 | 1·52 | 17·50 | 0·000092 |
| 1118 | 12·963 | 3·46 | 15·56 | 0·000078 |
| 1801 | 12·879 | 4·30 | 14·72 | 0·000062 |
| 2385 | 12·688 | 6·21 | 12·81 | 0·000072 |
| 2832 | 12·528 | 7·81 | 11·21 | 0·000081 |
| 5691 | 12·376 | 9·33 | 9·69 | 0·000051 |
| | | | | Mittel 0·000073 |

## Dimethylsulfat und Natriummethylat bei 0°.

Verbrauch von $n$ HCl für 250 $cm^3$ der Natriummethylatlösung = 13·309 $cm^3$ (Bl. Pr.).

Natriummethylatlösung 0·0532 N.

$a = 26·13$

| $t$ (Minuten) | Kubikzentimeter noch verbrauchter Säure = S | $x$ = 10 (Bl. Pr.— S) | $a-x$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|
| 9·4 | 13·221 | 0·88 | 25·25 | 0·0016 |
| 38 | 13·007 | 3·02 | 23·11 | 0·0014 |
| 117 | 12·446 | 8·63 | 17·50 | 0·0015 |
| 164 | 12·275 | 10·34 | 15·79 | 0·0013 |
| 442 | 11·357 | 19·52 | 6·61 | 0·0013 |
| | | | | Mittel 0·0014 |

Das Ergebnis der Versuche kann im folgenden zusammengefaßt werden:

**1.**

| Angewandtes Reagens | Temperatur | Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit | |
|---|---|---|---|
| | | Dimethylsulfat | Diäthylsulfat |
| Äthylalkohol..... | 25° | 4·6 | 1 |
| » ..... | 0 | 5·7 | 1 |
| Methylalkohol ..... | 25 | 4·0 | 1 |
| » ..... | 0 | 3·3 | 1 |
| Natriumäthylat..... | 25 | 35 | 1 |
| » ..... | 0 | 58 | 1 |
| Natriummethylat..... | 0 | 19 | 1 |

**2.**

Beide Dialkylsulfate reagieren mit Methylalkohol rascher als wie mit Äthylalkohol, von den Alkoholaten hingegen ist das Natriumäthylat dasjenige, welches die Umsetzung zu alkylschwefelsaurem Natrium rascher bewerkstelligt.

| Angewandtes Dialkylsulfat | Temperatur | Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit | | Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Methylalkohol | Äthylalkohol | Natriummethylat | Natriumäthylat |
| Dimethylsulfat ... | 25° | 1·63 | 1 | — | — |
| » ... | 0 | 2 | 1 | 1 | 7·07 |
| Diäthylsulfat..... | 25 | 1·86 | 1 | — | — |
| » ..... | 0 | 3·48 | 1 | 1 | 2·33 |

3.

| Angewandtes Dialkylsulfat | Temperatur | Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit | | Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Äthylalkohol | Natriumäthylat | Methylalkohol | Natriummethylat |
| Dimethylsulfat ... | 25° | 1 | 592 | — | — |
| » ... | 0 | 1 | 825 | 1 | 58 |
| Diäthylsulfat..... | 25 | 1 | 76 | — | — |
| » ..... | 0 | 1 | 81 | 1 | 10 |

4.

Dimethylsulfat ist auch in verdünnterem Äthylalkohol löslich als das Diäthylsulfat, und zwar lösen sich in 40 $cm^3$ 9prozentigem Äthylalkohol noch 0·5 $cm^3$ Dimethylsulfat, während dieselbe Menge Diäthylsulfat in 40 $cm^3$ 20prozentigem Äthylalkohol bereits nicht mehr sofort löslich ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Dialkylsulfate nimmt beim Verdünnen des Äthylalkohols mit Wasser stetig zu.

| Alkoholgehalt ..... | 100 % | 75 % | 45 % | 27·5 % | 16 % | 11·5 % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Konstante beim Diäthylsulfat ..... | 0·000059 | 0·00024 | 0·00056 | 0·0011 | — | — |
| Konstante beim Dimethylsulfat..... | 0·00027 | 0·00096 | 0·0018 | 0·0030 | 0·0039 | 0·0041 |

## 5.

Mit Hilfe der Formel $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10\,b}$ wurden für das Intervall von 0 bis 25° pro 10° folgende Temperaturkoeffizienten berechnet:

| | Methylalkohol | Äthylalkohol | Natriumäthylat |
|---|---|---|---|
| Dimethylsulfat ..... | 3·2 | 3·5 | 3·0 |
| Diäthylsulfat..... | 3·0 | 3·8 | 3·7 |

# Bz-Oxy-Indolinone

Von

Georg Wahl

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1917.

Die bis jetzt bekannten Indolinone sind Benzo-pyrrolderivate, die nur im Pyrrolkern verschiedene Substituenten enthalten.

Dann sind allerdings auch im Benzolkern alkylierte Indolinone hergestellt und beschrieben worden. Es fehlen aber Indolinone, die im Benzolkern Hydroxyl enthalten, somit aus Phenolen und Pyrrolinon konjugiert erscheinen.

Der verhältnismäßig glatte Prozeß, durch den nach dem Verfahren von K. Brunner[1] aus Phenylhydraziden von Fettsäuren unter Ammoniakabspaltung Indolinone entstehen, ließ es möglich erscheinen, daß bei Verwendung von Säurehydraziden der Oxyphenylhydrazine durch Erwärmen mit Kalk unter Ammoniakaustritt im Benzolkern hydroxylierte Indolinone entstehen.

Da jedoch Oxyphenylhydrazine wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht hergestellt werden können, wie Herm. Reisenegger[2] bei Versuchen, Ortho-Oxyphenylhydrazin zu erhalten, erkannte und wie später J. Altschul[3] auch bezüglich des Para-Oxyphenylhydrazins, dessen salzsaures und oxalsaures Salz er allerdings herzustellen vermochte, erwähnte, so war

---

[1] Monatshefte für Chemie, *17* (1896), p. 479.

[2] Liebig's Ann. 221 (1883), p. 314.

[3] Journ. für prakt. Chemie, *57* (1898), p. 203.

ich darauf angewiesen, von den Hydrazinanisolen auszugehen, von denen Ortho-Hydrazinanisol von Herm. Reisenegger[1], Para-Hydrazinanisol von J. Altschul[2] nach dem von E. Fischer für die Darstellung von Phenylhydrazin angegebenen Verfahren über das diazoanisolsulfosaure Natrium und das anisolhydrazinsulfosaure Natrium durch Erwärmen mit Salzsäure, nach Reisenegger vorteilhafter mit alkoholischer Salzsäure, hergestellt wurden. Die genaue Befolgung der von den genannten Forschern angegebenen Vorschriften lieferte mir aus dem käuflichen Ortho- und Paraanisidin (Kahlbaum) Ortho- und Para-Hydrazinanisol. Die Ausbeute an Hydrazinanisolen ist aber in beiden Fällen nicht gut. Ich mußte daher, um zu genügenden Mengen von Indolinon zu gelangen, das Hydrazid der Isobuttersäure benützen, da nach Brunner's Erfahrungen die Isoputyrylphenylhydrazide beim Erwärmen mit Kalk am besten die Indolinonbildung zulassen.

Ich erhielt aus den Isobutyrylhydrazide des Para-Hydrazinanisols eine befriedigende Ausbeute an *Bz*-3-Methoxy-Indolinon. Wesentlich geringer war die aus dem Isobutyrylhydrazide des Ortho-Hydrazinanisols erhältliche Menge an *Bz*-1-Methoxy-Indolinon. Durch Erwärmen dieser Methoxy-Indolinone mit Jodwasserstoff bekam ich dann unter Abspaltung von Jodmethyl die entsprechenden *Bz*-Oxy-Indolinone.

### *B*-3-Methoxy-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.

Das zur Gewinnung des Indolinons erforderliche Isobutyryl-*p*-Methoxylphenylhydrazid stellt man durch mehrstündiges Erwärmen eines Gemisches von gleichen Teilen Para-Methoxyphenylhydrazin und Isobuttersäure im Ölbad auf 130° oder durch 10 bis 15 Minuten langes Erhitzen von Para-Methoxyphenyhydrazin mit der äquimolekularen Menge Isobuttersäureanhydrid dar.

Letztere Methode erweist sich, wie schon die Beobachtungen von J. Altschul[3] über das Verhalten des Para-Äthoxyhydra-

---

[1] Liebig's Ann. *221* (1883), p. 318.

[2] Ber. d. Deutschen chem. Ges., *25* (1892), p. 1849.

[3] Ber. d. Deutschen chem. Ges., *25* (1892), p. 1847.

zinanisols zu organischen Säuren voraussehen ließen, für die Darstellung von *p*-Methoxylisobutyrylphenylhydrazid als vorteilhafter, da man damit eine wesentlich bessere Ausbeute zu erzielen vermag. Beim Erhitzen mit Isobuttersäure färbt sich das Reaktionsgemisch infolge des langen Erhitzens dunkelbraun unter Bildung von schmierigen Nebenprodukten, wodurch beim Erkalten des Reaktionsgemisches die Krystallisation des entstandenen Hydrazids verzögert wird. Hingegen erstarrt beim nur 10 bis 15 Minuten langen Erhitzen mit Isobuttersäureanhydrid auf 130° das Hydrazid in Wasser sofort zu einem festen Krystallbrei, welcher von den öligen Verunreinigungen durch Absaugen getrennt werden kann. Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroïn um. Aus Ligroïn erhält man weiße, fettglänzende Blättchen, aus verdünntem Alkohol kleine, körnige Krystalle vom Schmelzpunkt 142°.

Zur Kondensation mit Kalk[1] wird das im Vakuum über Schwefelsäure durch mehrere Tage getrocknete Hydrazid mit der vierfachen Menge frischgeglühtem Kalk im Paraffinbad so hoch erhitzt, daß die Ammoniakabspaltung beginnt. Es tritt diese bei ungefähr 180° ein. Diese Temperatur hält man ein, bis die Ammoniakabspaltung beendigt ist, wozu etwa zweistündiges Erhitzen erforderlich ist.

Zur Gewinnung des entstandenen Indolinons benützt man Äther, mit welchem man den trockenen Kalk auszieht. Hierauf wird der Kalk mit Wasser versetzt und mit Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung zieht man wieder mit Äther aus, um noch die letzten Reste, die im Kalk enthalten sind, zu gewinnen. Der Äther wird mit Kaliumkarbonat getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Indolinon wird zur Reinigung im Vakuum destilliert, wobei es in Form eines farblosen Öles übergeht, welches in der Vorlage zu rhombischen Tafeln erstarrt.

Ausbeute: 30 bis 33 % des angewandten Hydrazids.

Löst man den indolinonhaltigen Kalk, ohne ihn vorher mit Äther auszuziehen, in wässeriger Salzsäure und versucht

[1] K. Brunner, Monatshefte für Chemie *18*, 97.

die wässerige Lösung mit Äther auszuschütteln, so erhält man eine sehr schlechte Ausbeute an Indolinon. Die beim Erhitzen mit Kalk sich bildenden harzartigen Zersetzungsprodukte fallen beim Übersättigen mit Salzsäure ebenfalls aus und bilden dicke, schwarze Klumpen, welche das entstandene Indolinon so fest einschließen, daß es nicht möglich ist, es auf irgend eine Weise daraus zu gewinnen.

Das erhaltene *B*-3-Methoxy-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon krystallisiert aus Benzol in rhombischen Tafeln, welche bei 150° schmelzen. Es ist in verdünntem Alkohol leicht, in Ligroïn und Wasser sehr schwer löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat zeigt es eine braunrote Färbung.

Beim Erhitzen des *p*-Methoxylisobutyrylhydrazids mit Kalk bildet sich als Nebenprodukt eine geringe Menge Isobutyrylamid, welches in Wasser leicht löslich ist und daher vom schwerlöslichen Indolinon leicht getrennt werden kann. Das Isobutyrylamid schmilzt bei 124° und stellt weiße, fettig glänzende Blättchen dar. Es sublimiert in schönen, ganz dünnen Blättchen.

Die Analyse des erhaltenen Indolinons ergab folgende Werte:

6·123 *mg* Substanz[1] gaben 18·130 *mg* $CO_2$, 3·692 *mg* $H_2O$.
4·300 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2 % des Volumens) 0·2989 $cm^3$ N (21°, 709 *mm*).

$C_{11}H_{13}O_2N$: Berechnet C 69·11, H 6·80, N 7·33%,
Gefunden C 68·88, H 6·70, N 7·53.

Die Siedepunktserhöhung einer Lösung in Benzol im Beckmann'schen Apparat ergab den, dem Molekulargewicht der einfachen Formel $C_{11}H_{13}O_2N$ entsprechenden Betrag.

0·2820 *g* Substanz gaben in 10·9340 *g* Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0·330°.

$C_{11}H_{13}O_2N$: Berechnet 191%,
Gefunden 203.

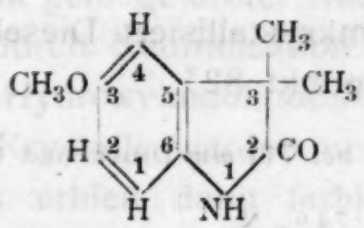
[1] Sämtliche Kohlenwasserstoff-, Stickstoff- sowie Halogenbestimmungen wurden nach dem Mikroverfahren von Pregl ausgeführt.

Methoxylbestimmung nach Zeisel.

0·2570 *g* Substanz ergaben 0·3178 *g* Silberjodid.

$CH_3O$: Gefunden 16·30%.
Berechnet 16·23.

Der Synthese entsprechend kommt dem Produkt die Strukturformel zu:




Bromprodukt. — Löst man *B*-3-Methoxy-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon in Eisessig und gießt tropfenweise Bromwasser zu, so tritt Entfärbung ein und bei weiterem Zusatz scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus. Er wurde nach mehrtägigem Stehenlassen mit überschüssigem Bromwasser abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.[1]

Das Bromprodukt bildet aus Benzol krystallisiert weiße verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 218°.

3·825 *mg* Substanz gaben 6·905 *mg* $CO_2$, 1·030 *mg* $H_2O$.
2·740 *mg* Substanz gaben nach Preyl 1·892 *mg* AgBr.

$C_{11}H_{12}O_2N.Br$: Berechnet C 48·88, H 4·73, Br 29·60;
Gefunden C 49·23, H 4·48, Br 29·39.

Acetylprodukt. — 1 *g* *B*-3-Methoxyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon wird mit 3 *g* Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler bis zum Sieden des Anhydrids erhitzt. Das Produkt gießt man in Wasser und stumpft die überschüssige Säure mit festem Natriumkarbonat ab. Hierbei fällt das Acetylprodukt als weißer krystallinischer Körper aus, welcher aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Es ergeben sich weiße verfilzte Nadeln, welche bei 84° schmelzen.

3·945 *mg* Substanz ergaben bei 710 *mm* Druck und 20° 0·2218 $cm^3$ N bei Abzug von 2% des Volumens.

$C_{13}H_{15}O_3N$: Berechnet 6·00% N.
Gefunden 6·12.

[1] Brunner, Monatshefte für Chemie, *18*, 97.

Benzoylprodukt. — Zur Benzoylierung erhitzt man das Indolinon mit Benzoylchlorid zwei Stunden am Rückflußkühler auf 180°. Hernach gießt man das erhaltene Produkt in Wasser und versetzt mit Sodalösung, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zersetzen. Die rückbleibende ölige Masse wird längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, worauf sie zum größten Teil krystallinisch wird. Die erhaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert. Dieselben sind feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 82°.

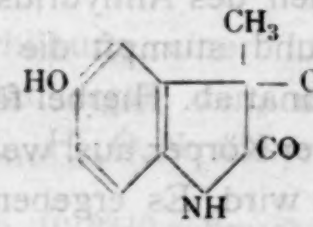
5·865 *mg* Substanz gaben bei 711 *mm* Druck und 22° 0·284 *cm*³ Stickstoff.

$C_{18}H_{17}O_3N$: Berechnet 4·74% N,
Gefunden 5·13.

Silbersalz. — Um das Silbersalz herzustellen, wird das Indolinon in Alkohol gelöst, eine äquimolekulare Menge alkoholisches Ammoniak zufließen lassen und mit einem Überschuß von weingeistigem Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag wird abgesogen und mit warmem Wasser gewaschen. Das Silbersalz fällt als grünlichweiße, gallertartige Masse aus, welche sehr unbeständig ist und namentlich am Licht sich rasch unter Schwarzwerden zersetzt, indem sich Indolinon zurückbildet.

Bei der Umsetzung mit Silbernitrat wird nur ein Teil in Silbersalz verwandelt, während der größte Teil unverändertes Indolinon bleibt.

### *B*-3-Hydroxyl-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.




Da die Herstellung von *p*-Hydrazinophenol nach Altschul[1] nicht möglich ist, so kann das *p*-Hydroxyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon nicht unmittelbar aus dem Isobutyrylhydrazid durch Erwärmen mit Kalk erhalten werden. Es wurde daher das

[1] Altschul, Journ. f. prakt. Chemie *57* (202).

Methoxylindolinon durch einstündiges Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Hydroxylindolinon übergeführt. Nach dem Kochen mit Jodwasserstoffsäure läßt man erkalten und entfärbt die braune Lösung mit schwefeliger Säure, wobei durch die Verdünnung der Jodwasserstoffsäure der größte Teil des entstandenen Produktes in Form feiner, leicht gelb gefärbter Nadeln ausfällt. Aus der Mutterlauge kann durch Neutralisation mit Natriumkarbonat der letzte Rest des Hydroxylindolinons ausgefällt werden.

Die erhaltenen Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt dann farblose Nadeln, die bei 244° (unkorr.) schmolzen.

5·725 *mg* Substanz gaben 14·200 *mg* $CO_2$, 3·060 *mg* $H_2O$;
3·238 *mg* Substanz gaben 0·239 $cm^2$ N (19°, 718 *mm*).

$C_{10}H_{11}O_2N$: Berechnet N 7·90, C 67·79, H 6·21%,
Gefunden N 7·99, C 67·64, H 5·94.

Diacetylprodukt. — Man stellt das Diacetylprodukt her, indem man *p*-Hydroxylindolinon mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler kocht. Das erhaltene Produkt wird in Wasser gegossen, wo es nach einiger Zeit erstarrt. Die krystallinische Masse wird so oft aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant ist. Dieser liegt bei 126°. Die Krystalle sind feine farblose Nadeln.

Aus der Analyse geht hervor, daß ein Diacetylprodukt entstanden sein muß. Man findet nämlich folgende Werte:

3·472 *mg* Substanz gaben 8·162 *mg* $CO_2$, 1·749 *mg* $H_2O$.
5·742 *mg* Substanz gaben 0·303 $cm^3$ N (24°, 709 *mm*).
6·510 *mg* Substanz gaben 0·318 $cm^3$ N (24°, 709 *mm*).

$C_{14}H_{15}O_4N$:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C ..... | 64·11 | — | — | 64·36 |
| H ..... | 5·74 | — | — | 5·75 |
| N ..... | — | 5·54, | 5·13 | 5·36 |

Monobenzoylprodukt. — Das Monobenzoylprodukt wurde hergestellt, indem man nach Skraup[1] 1 Mol Indolinon, 7 Mol

[1] Monatshefte für Chemie, *10* (1891), p. 390.

Natriumhydroxyd und 5 Mol Benzoylchlorid auf einander einwirken läßt. Das Ätznatron wird in der acht- bis zehnfachen Menge Wasser gelöst. Man schüttelt unter mäßiger Kühlung 10 bis 15 Minuten.

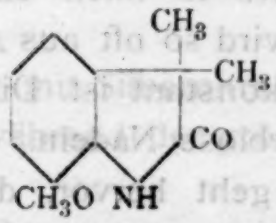
Das ausgeschiedene Produkt bildet eine weiße Masse, die man in Alkohol löst, um das noch vorhandene Benzoylchlorid zu zerstören. Aus der heißen alkoholischen Lösung krystallisiert beim Erkalten das Benzoylprodukt in weißen feinen Nadeln. Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper rein. Die Krystalle schmelzen bei 240°.

Da der Wasserstoff der »NH«gruppe in den Indolinonen im allgemeinen nicht so leicht zu benzoylieren ist, muß man annehmen, daß der Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Indolinons durch die Benzoylgruppe ersetzt wurde.

3·472 *mg* Substanz gaben 8·162 *mg* $CO_2$, 1·749 *mg* $H_2O$.
3·771 *mg* Substanz gaben 0·180 $cm^3$ N (16·5°, 711 *mm*).

$C_{17}H_{15}O_3N$: Berechnet C 64·36, H 5·60, N 4·98 %,
Gefunden C 64·11, H 5·74, N 5·16.

### *B*-1-Methoxy-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.




Als Ausgangsmaterial benützte ich *o*-Anisidin. Die Herstellung des *o*-Hydrazinanisols geschieht nach der von Reisenegger[1] angegebenen Methode und ist der von E. Fischer für das Phenylhydrazin angegebenen sehr ähnlich.

Ortho-Methoxylisobutyrylphenylhydrazid. — Zur Überführung des *o*-Hydrazinanisols in das Isobutyrylphenylhydrazid wird das freie Hydrazin mit der äquimolekularen Menge Isobuttersäureanhydrid eine Viertelstunde auf die Temperatur 130° gebracht. Dann gießt man das Reaktionsprodukt in Wasser, wo es sofort zu einem Krystallbrei erstarrt. Man saugt auf der Pumpe von den öligen Zersetzungsprodukten ab,

[1] Reisenegger, Annalen der Chemie, *221*, p. 319.

preßt hierauf auf Ton ab und krystallisiert schließlich aus halbverdünntem Alkohol um, bis der Schmelzpunkt bei 120° liegt.

5·865 *mg* Substanz gaben 0·715 $cm^3$ N (20·6°, 714·7 *mm*).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$: Berechnet 13·45 %,
Gefunden 13·21.

Um aus diesem Hydrazid das Indolinon zu gewinnen, wird es mit frisch geglühtem Kalkpulver innig gemengt, in einem Kolben im Paraffinbad auf 180° erwärmt.[1] Nach zweistündigem Erwärmen haben sich ungefähr 30 bis 33 % der angewandten Menge Hydrazid in das entsprechende Indolinon umgewandelt, was durch Titration des abgespaltenen Ammoniaks festgestellt wurde. Längeres oder höheres Erhitzen ist ergebnislos und ruft nur starke Bräunung des Reaktionsgemisches hervor.

Nach dem Erkalten des Gemisches wird dieses trocken mit Äther extrahiert. Das erhaltene ölige Produkt wird im Vakuum destilliert. Das zuerst übersublimierende Isobutyrylamid, das sich immer beim Kondensieren des Hydrazids als Nebenprodukt bildet, wird getrennt aufgefangen. Das *B*-1-Methoxy-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon geht erst bei viel höherer Temperatur über und kann daher leicht vom Isobutyrylamid getrennt werden. Das als Öl übergegangene Indolinon erstarrt in der Vorlage alsbald zu wasserhellen Krystallen, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 101°.

3·825 *mg* Substanz gaben 2·309 *mg* $H_2O$, 9·692 *mg* $CO_2$.
4·870 *mg* Substanz gaben 0·350 $cm^3$ N (18·5°, 716·9 *mm*).

| | Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N$ | Gefunden |
|---|---|---|
| H..... | 6·80 | 6·70 |
| C..... | 69·11 | 69·15 |
| N..... | 7·33 | 7·69 |

Mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat gibt das Indolinon eine tiefviolette Färbung, welche auch allen

[1] Brunner, Monatshefte für Chemie, *18*, p. 97.

übrigen Derivaten des *o*-Indolinons eigen ist und ein Unterscheidungsmerkmal vom *p*-Indolinon und seinen Derivaten bildet, welche der konzentrierten Schwefelsäure eine nur ganz geringe und schmutziggrüne Färbung erteilen.

Das *o*-Indolinon ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Ligroïn und Wasser schwer löslich.

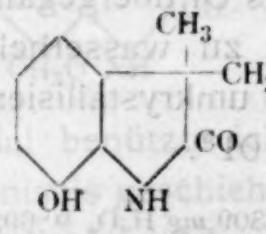
Bromprodukt. — Man erhält dieses analog dem Paraprodukt durch Lösen des *o*-Indolinons in Eisessig und langsames Zufließenlassen von Bromwasser. Es entsteht zunächst eine tiefrote Färbung, welche bei weiterem Bromwasserzusatz verschwindet, bis endlich unter gleichzeitigem Ausfallen des entstandenen Bromproduktes die Färbung des im Überschuß zugesetzten Bromwassers erhalten bleibt. Das durch Absaugen gesammelte Produkt wird aus Eisessig umkrystallisiert. Es bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 200°. Es ist in verdünntem Alkohol und Benzol löslich.

3·548 *mg* Substanz gaben bei 20° und 710 *mm* Druck 0·177 $cm^3$ Stickstoff.

$C_{11}H_{12}O_2NBr$: Berechnet 5·16 % N,
Gefunden 5·16 % N.

Es liegt somit ein Monobromprodukt vor.

### *B*-1-Hydroxyl-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.




Die direkte Herstellung dieses Indolinons aus dem *o*-Hydrazinophenol ist wie beim analogen *p*-Indolinon unmöglich, da es bis jetzt nicht gelang, das *o*-Hydrazinophenol zu isolieren.[1] Man erhält es aus dem *o*-Methoxyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon durch Abspaltung der Methoxylgruppe mit starker Jodwasserstoffsäure. Beim Entfärben der von der Jodwasserstoffsäure braungefärbten Lösung mittels schwefeliger Säure fällt das *o*-Hydroxylindolinon fast quantitativ aus. Es wird abgesaugt, mit

[1] Reisenegger, Annalen *221*.

Wasser gewaschen und aus halbverdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt: 250°. Das *o*-Hydroxylindolinon zeigt einen nur um wenige Grade vom entsprechenden Paraprodukt verschiedenen Schmelzpunkt, unterscheidet sich aber von diesem durch sein Verhalten zu Schwefelchromsäure, womit es eine schöne tiefviolette Farbe annimmt, während das *p*-Hydroxylindolinon eine graublaue, rasch verschwindende Färbung zeigt.

3·350 *mg* Substanz gaben bei 19° und 713·5 *mm* 0·239 $cm^3$ N.

$C_{10}H_{11}O_2N$: Berechnet 7·90% N.
Gefunden 7·67% N.

## Zusammenfassung.

Durch diese Untersuchung wurde festgestellt, daß sich auch solche Hydrazide durch Erhitzen mit Kalk in Indolinone überführen lassen, welche im Benzolkern in der Ortho- und Parastellung zur Hydrazingruppe ein Methoxyl enthalten. Im Hinblick auf die antipyretischen und antineuralgischen Eigenschaften, welche einige Indolinone aufweisen sollen,[1] könnten vielleicht auch diese Indolinone als Heilmittel Beachtung verdienen.

Es wurden dabei folgende Verbindungen, die bisher nicht bekannt sind, erhalten und analysiert:

| | F. P. |
|---|---|
| *B*-3-Methoxy-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon | 150° |
| Monobromprodukt dieses Indolinons | 218° |
| Acetylprodukt dieses Indolinons | 84° |
| Benzoylprodukt dieses Indolinons | 82° |
| *B*-3-Hydroxyl-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon | 244° |
| Diacetylprodukt dieses Indolinons | 126° |
| Monobenzoylprodukt dieses Indolinons | 240° |
| *B*-1-Methoxy-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon | 101° |
| Monobromprodukt dieses Indolinons | 200° |
| *B*-1-Hydroxyl-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon | 250° |

[1] C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim, Deutsches Reichspatent, Nr. 218.477, Kl. 12 p., 27. Juni 1908.

# Mitteilungen
# aus dem Institut für Radiumforschung

## Nr. 101

## Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 10. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform

Von

Dr. Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1917)

### I. Die Einwirkung auf Chloroform.

Die Abscheidung von Jod aus in Chloroform gelöstem Jodoform unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlung haben W. B. Hardy und E. G. Willcock[1] sowie W. P. Jorissen und W. E. Ringer[2] nachgewiesen.

Chloroform selbst zersetzt sich bekanntlich schon im Lichte, wobei Chlor, Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Phosgen entstehen. Der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt, gibt es, wie S. M. Losanitsch[3] zeigen konnte, unter Chlorwasserstoffausscheidung eine dicke, ölige Flüssigkeit, aus der $C_6H_2Cl_{12}$ und Hexachloräthan isoliert wurden. Wirkt aber die dunkle elektrische Entladung auf ein Gemisch von Chloroformdampf und Wasserstoff, so entsteht nach A. Besson und

---

[1] Nature, *68*, 432 (1903).

[2] Archives néerland. sc. exact. et nat. [2], *12*, 157 (1907).

[3] Ber. d. Deutschen chem. Ges., *42*, 4398 (1909).

L. Fournier[1] als Hauptprodukt Hexachloräthan, daneben noch Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen, Pentachloräthan, ferner die Verbindungen $C_3HCl_7$ und $C_4Cl_8$. Ähnliche Produkte konnten die beiden zuletzt genannten Autoren schon durch längeres Erhitzen von Chloroform in Gegenwart von Wasserstoff auf 70 bis 75° erhalten, ebenso auch St. Tarczynski[2] beim Durchgang des elektrischen Lichtbogens durch Chloroform.

Es war nun von Interesse, wie sich Chloroform bei Lichtabschluß und Vermeidung jeder Temperaturerhöhung unter der langdauernden Einwirkung der durchdringenden Strahlen eines kräftigen Radiumpräparats verhalten würde.

Über den diesbezüglich angestellten Versuch soll nachstehend berichtet werden.

Je 200 *g* Kahlbaum'sches, vorher über Chlorcalcium getrocknetes Chloroform, das die Dichte $d\frac{25\cdot1^\circ}{4^\circ} = 1\cdot4731$ und bei 738 *mm* Druck den Siedepunkt 60·4° zeigte, wurden in zwei mit eingeriebenen Glasstopfen versehene, gedämpfte Jenenser Erlenmeyerkolben von 200 $cm^3$ Inhalt gefüllt. Der eine der beiden Kolben wurde mit dem in eine Eprouvette eingeschmolzenen, das Radiumpräparat »Kopf« enthaltenden Fläschchen beschickt, in der Kasse der Radiumkammer des Instituts aufbewahrt. Der zweite Kolben wurde als »Blindversuch« in der Radiumkammer selbst belassen und war vor Licht und β-Strahlung, nicht aber gänzlich vor γ-Strahlen geschützt. Die Temperatur schwankte im Laufe der nahezu dreijährigen Versuchsdauer zwischen 2 und 13°.

Das Präparat »Kopf« enthält 80·5 *mg* Radiummetall in 118·7 *mg* Radium-Bariumchlorid, bezogen nach der γ-Strahlenmethode auf den Wiener Internationalen Standard.

Von Zeit zu Zeit wurden aus den beiden Kolben je 10 $cm^3$ pipettiert, mit 10 $cm^3$ einer zehnprozentigen Jodkaliumlösung versetzt und, falls sich nach kräftigem Schütteln eine

---

[1] C. r. d. l'Acad. des sciences, *150*, 1118 (1910).

[2] Zeitschr. f. Elektrochemie, *22*, 252 (1916). Es werden neben Kohle HCl, $CCl_4$, $C_2Cl_4$, $C_2H_2Cl_4$, $C_2HCl_5$, $C_2Cl_6$, $C_6Cl_6$ erhalten.

Gelbfärbung der wässerigen Schicht zeigte, bis zur Entfärbung mit 0·0039normaler Natriumthiosulfatlösung titriert. Sodann wurden, um vergleichbare Verhältnisse zu haben, 2 *cm*³ zehntelnormale Salzsäure hinzugefügt und die nach einer halben Stunde im zerstreuten Tageslichte, beziehungsweise nach 22 Stunden bei Lichtabschluß eintretende Nachgelbung ermittelt. Außerdem wurde bisweilen auch die entstandene Säure bestimmt, indem mit Phenolphtalein als Indikator 10 *cm*³ Chloroform mit 0·071normaler alkoholischer Natronlauge oder nach dem Versetzen mit 10 *cm*³ Wasser mit 0·0685 normaler Barytlauge titriert wurden.

Tabelle 1.

| Zeit in Tagen seit Versuchsbeginn | Probe | Gesamtverbrauch in Kubikzentimeter 0·0039norm. $Na_2S_2O_3$ | | | Verbrauch in Kubikzentimeter | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | vor | nach Zusatz von 2 *cm*³ 0·1norm. HCl | | 0·071n. NaOH | 0·0685n. $Ba(OH)_2$ |
| | | | ½ Stunde | 22 Stunden | | |
| 26[1] | Ra | 0·28 | 0·46 | 1·06 | — | 0·06 |
| | Bl. | — | 0·05 | 0·2 | — | — |
| 38 | Ra | 1·08 | 1·38 | 2·03 | 0·08 | — |
| | Bl. | 0·05 | 0·1 | 0·2 | 0·01 | — |
| 48 | Ra | 1·15 | 1·35 | 2·20 | 0·07 | — |
| | Bl. | 0·08 | 0·13 | 0·23 | 0·01 | — |
| 66 | Ra | 1·0 | — | 2·4 | — | — |
| | Bl. | 0·05 | — | 0·2 | — | — |
| 1060 | Ra | 0 | — | 0·1 | 0·1 | 0·13 |
| | Bl. | 0 | — | 0·1 | — | 0 |

Das Ergebnis dieser Bestimmungen ist in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt. Darin bezieht sich Ra auf den Versuch mit dem Radiumpräparat, Bl. auf den Blindversuch. Bei

[1] Je 5 *cm*³ wurden titriert, der Verbrauch ist auf 10 *cm*³ umgerechnet.

dem Gesamtverbrauch an Natriumthiosulfat nach dem Zusatz von 2 $cm^3$ Salzsäure ist der Verbrauch vorher inbegriffen.

Ein Kaliumpermanganatverbrauch fand weder ursprünglich noch nach dreijähriger Bestrahlungsdauer statt. Je 25 $cm^3$ mit einem Tropfen $^n/_{100}$ $KMnO_4$ versetztes Wasser blieben nach dem Schütteln mit je 5 $cm^3$ Chloroform rötlich.

Man ersieht aus obiger Tabelle, daß zunächst sich wohl geringe Mengen freien Chlors bilden,[1] diese aber schon nach 48tägiger Versuchsdauer nicht mehr zunehmen und schließlich nach 3 Jahren völlig verschwunden sind. Nun wirkt bekanntlich Chlor auf Chloroform im Sinne der Gleichung

$$Cl_2 + CHCl_3 = CCl_4 + HCl. \qquad (1)$$

Es war daher eine Zunahme des Säuretiters zu erwarten. Eine solche ist aber, wenn überhaupt, nur in ganz geringfügigem, die möglichen Titrationsfehler nicht erreichendem Maße vorhanden. Allerdings hätte das Verschwinden des nach 48 Tagen vorhandenen Chlors (Verbrauch 1·15 $cm^3$ 0·004-normale Thiosulfatlösung) nach obiger Gleichung nur so viel Chlorwasserstoff erzeugt, daß dadurch ein Mehrverbrauch von 0·03 $cm^2$ 0·07normaler Lauge bedingt gewesen wäre, was mit der beobachteten Zunahme zufällig übereinstimmt. Hätte sich während der ganzen Versuchsdauer das Chlor mit der gleichen Geschwindigkeit wie während der ersten 48 Tage gebildet und wäre es im Sinne von Gleichung (1) wieder verbraucht worden, so hätte die schließliche Säuremenge etwa das Sechsfache der tatsächlich gefundenen ausmachen müssen. Falls also Chlor auch später entsteht, so muß es entweder ohne Bildung von Chlorwasserstoff verbraucht werden oder letzterer mit anderen Einwirkungsprodukten reagieren.

Auch die vom Luftsauerstoff bekanntlich bewirkte Oxydation des Chloroforms im Sinne der Gleichung

$$O_2 + 2\,CHCl_3 = 2\,COCl_2 + 2\,HCl \qquad (2)$$

kann bei der minimalen Menge der insgesamt entstandenen Säure, die schon nach 38 Tagen keine die Versuchsfehler

[1] Vermutlich auch etwas unterchlorige Säure aus vorhandenem oder entstandenem Wasser.

übersteigende Zunahme aufweist, keine irgend in Betracht kommende Rolle spielen. Dabei hätte der im Luftraume über den nach der vorletzten Bestimmung noch verbliebenen zirka 75 $cm^3$ Chloroform vorhandene Sauerstoff gemäß Gleichung (2) zur Erzeugung einer etwa 40mal größeren Salzsäuremenge ausgereicht als schließlich gefunden wurde.

Das durch nahezu 3 Jahre der Radiumstrahlung ausgesetzte Chloroform zeigte eine ganz leichte Trübung und eine Zunahme der Dichte, die sich zu $d\frac{25\cdot07°}{4°} = 1\cdot4755$ ergab. Das Chloroform vom Blindversuche, das, wie oben bemerkt, vor $\gamma$-Strahlen nicht geschützt war, wies zwar auch eine kleine Erhöhung der Dichte auf, die zu $d\frac{25\cdot03°}{4°} = 1\cdot4739$ gefunden wurde, war aber vollständig klar geblieben.

Sowohl das Chloroform vom Radium-, als auch das vom Blindversuche wurden abdestilliert. Sie gingen — letzteres vollständig, ersteres bis auf wenige Tropfen, bei denen die Temperatur bis gegen 70° anstieg — bei 740 *mm* Druck bei 60·4 bis 61°, also dem Siedepunkt des Chloroforms (61·2° bei 760 *mm*), über. Nach dem Erkalten zeigten sich an den Wänden des Destillierkolbens, in dem das Chloroform vom Radiumversuche abdestilliert worden war, farblose Krystalltäfelchen von unverkennbarem Kampfergeruch. Es war somit Hexachloräthan entstanden, dessen Identität durch Vergleich mit auf anderem Wege hergestelltem mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Aus 15·4 *g* bestrahltem Chloroform wurden 0·023 *g* Rückstand erhalten, der allerdings nicht aus reinem Hexachloräthan bestand, dessen Verunreinigungen aber bei der allzu geringen Gesamtmenge nicht festgestellt werden konnte.

Es entsteht somit bei der mehrjährigen Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Chloroform ebenso Hexachloräthan — und zwar vermutlich als Hauptprodukt — wie bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Chloroform allein und auf ein Gemisch desselben mit Wasserstoff. Der gleiche Körper bildet sich auch, wie im Anhang gezeigt werden soll, bei der Bestrahlung von Chloroform mit ultraviolettem Lichte.

Im Gegensatz zu den vielfach bisher beobachteten Zersetzungen und Oxydationen bewirkt also hier die durchdringende Radiumstrahlung eine Synthese, die freilich auch auf einen Oxydationsvorgang zurückgeführt werden kann gemäß der Gleichung

$$4\,CHCl_3 + O_2 = 2\,C_2Cl_6 + 2\,H_2O. \qquad (3)$$

Der vorhandene Luftsauerstoff hätte ausgereicht, um mehr als ein halbes Gramm Hexachloräthan zu erzeugen, während die oben angegebene Gesamtrückstandsmenge, auf die während der langen Versuchsdauer vorhandenen zirka 110 *g* Chloroform umgerechnet, weniger als ein Sechstelgramm ergibt.

Mit Rücksicht auf den Umstand, daß A. Besson und C. Fournier, allerdings ohne Ausschluß der Einwirkung von Luftsauerstoff auf die Reaktionsprodukte, auch bei Beimengung von Wasserstoff unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung Hexachloräthan als Hauptprodukt erhielten, wird man daneben noch die Möglichkeit der Bildung dieser Verbindung ohne Einwirkung von Luftsauerstoff unter Wasserstoffabspaltung oder gleichzeitiger Bildung von chlorärmeren, höher molekularen Produkten zugeben müssen.

Die Gesamtmenge des entstandenen Hexachloräthans dürfte eher größer als kleiner als die oben angegebene sein. Denn die genannte Verbindung verflüchtigt sich schon bei Zimmertemperatur in beträchtlichem Maße und geht auch mit Chloroformdämpfen wieder in das Destillat. So konnte bei abermaliger Destillation der oben erwähnten 15 *g* Chloroform im Fraktionierkolben nach dem Verdunsten der letzten Flüssigkeitströpfchen 0·005 *g* krystallinischer Rückstand erhalten werden, der sich als reines Hexachloräthan erwies.

Eine obere Grenze dafür, wie viel von dem zuletzt genannten Körper überhaupt entstanden sein kann, erhält man aus der bereits erwähnten Zunahme der Dichte des bestrahlten Chloroforms. Bestünde der bei der ersten Destillation erhaltene Rückstand ebenso wie der der zweiten aus reinem Hexachloräthan, so ließe sich nach der Mischungsregel mit Berücksichtigung des nach Gleichung (3) dabei entstehenden Wassers ein Ansteigen der Dichte auf 1·4737 berechnen, ohne Rück-

sicht auf die Wasserbildung auf 1·4738. Der tatsächlich gefundene Wert (1·4755) wäre durch eine vier-, beziehungsweise dreimal größere Menge der genannten Verbindung bedingt, was die erwähnte obere Grenze darstellt, die sicher auch nicht annähernd erreicht wird. Wollte man dagegen die noch verbleibende Differenz durch Bildung von Tetrachlorkohlenstoff erklären, so müßten davon in den schließlich noch verbliebenen rund 110 *g* nahezu 2 *g* entstanden sein, was sicher vollkommen ausgeschlossen ist.[1] Etwas von der letzteren Verbindung muß sich aber gebildet haben, dafür spricht schon das Verschwinden des anfangs vorhandenen freien Chlors. Das Hauptprodukt ist aber wohl, wie bereits bemerkt, Hexachloräthan. Die schließlich noch verbleibende Dichtendifferenz dürfte durch Entstehen der schon erwähnten höhermolekularen, mit Chloroformdämpfen flüchtigen Produkte — analog den bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung entstandenen — sich erklären lassen. Dafür spricht der Umstand, daß auch das Chloroform des »Blindversuches« eine geringe Zunahme der Dichte zeigte, ohne daß sich Hexachloräthan mit Sicherheit hätte nachweisen lassen und ohne daß auch nur zu Versuchsbeginn freies Chlor vorhanden gewesen wäre. Zudem betrug das Gewicht des nach Verdunsten der letzten Flüssigkeitstropfen beim Chloroform des Blindversuches erhaltenen Destillationsrückstandes mehr als 20mal weniger als beim Chloroform des Radiumversuches.

## II. Die Einwirkung auf Tetrachlorkohlenstoff.

A. Besson und L. Fournier[2] haben bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Wasserstoff mit Tetrachlorkohlenstoffdämpfen nahezu dieselben Verbindungen erhalten wie beim Wasserstoff-Chloroform-

---

[1] Wäre eine derartige Menge nach Gleichung (1) gebildet worden, so hätte die Acidität weit mehr als das 200-fache des schließlich gefundenen Wertes betragen müssen. Eine Entstehung von Tetrachlorkohlenstoff in solchen Mengen etwa nach der Gleichung $4\,CHCl_3 = 3\,CCl_4 + CH_4$ hätte die Erzeugung von etwa 100 $cm^3$ Methan und damit eines beträchtlichen Überdruckes bedingt, wovon nichts zu bemerken war.

[2] L. c.

gemisch. So konnten sie $C_2Cl_4$, $C_2HCl_5$, $C_2Cl_6$, $C_4Cl_8$ und daneben noch $C_4H_2Cl_6$ isolieren.[1]

Es entstand nun die Frage, ob sich auch bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen eine derartig weitgehende Analogie zeigen würde.

Die Versuchsanordnung war im allgemeinen die gleiche wie bei den Chloroformversuchen, doch wurden statt der Erlenmeyer-Kolben gedämpfte Pulvergläser von zirka 200 $cm^3$ Inhalt mit eingeriebenen Glasstopfen benützt. Die Verwahrung des »Radiumversuches« erfolgte gleichfalls in der Kasse der Radiumkammer, die des Blindversuches in einem Arbeitszimmer des Instituts.

Verwendet wurde das Präparat Nr. 17, das 110·4 *mg* Radiummetall in 392·8 *mg* Radium-Bariumchlorid enthielt.

Der Tetrachlorkohlenstoff war ein Kahlbaum'sches Präparat, das über Chlorcalcium getrocknet und destilliert wurde. Es zeigte bei 745 *mm* Druck den Siedepunkt 76·2° (im Dampf) und die Dichte $d\frac{25°}{4°} = 1·5843$.[2]

Die Ausführung der Titrationen geschah in der gleichen Weise wie beim Chloroformversuch, doch wurden nur höchstens je 5 $cm^3$ Tetrachlorkohlenstoff titriert. Der Verbrauch dafür findet sich in den nachstehenden Tabellen. Wo weniger als 5 $cm^3$ Probeflüssigkeit titriert wurden, ist der Verbrauch — unter Anführung der tatsächlich titrierten Menge — auf 5 $cm^3$ umgerechnet. Die Angaben für den Blindversuch sind in den Tabellen nicht aufgenommen, da weder Chlor- noch Säurebildung wahrnehmbar war.

In der Rubrik $\frac{cm^3}{d}$ findet sich der durch die Bestrahlungsdauer (in Tagen) dividierte Verbrauch an Kubikzentimeter Lauge, beziehungsweise Thiosulfat (vor dem Zusatz der 2 $cm^3$ zehntelnormalen Salzsäure).

---

[1] Beim Durchgang des elektrischen Lichtbogens durch $CCl_4$ bilden sich nach Tarczynski (l. c.) C, $Cl_2$, $C_2Cl_4$, $C_2Cl_6$, $C_6Cl_6$.

[2] Ein Kaliumpermanganatverbrauch fand weder im ursprünglichen noch im bestrahlten Tetrachlorkohlenstoff statt. Die Prüfung geschah wie beim Chloroform.

## Tabelle 2.

30 $cm^3$ Tetrachlorkohlenstoff werden bestrahlt.

| Zeit in Tagen seit Versuchsbeginn | Gesamtverbrauch in Kubikzentimeter 0·0039 norm. $Na_2S_2O_3$ | | | | Verbrauch an 0·0685 norm. $Ba(OH)_2$ | | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | vor | | nach Zusatz von 2 $cm^3$ 0·1 norm. HCl | | | | |
| | $cm^3$ | $\frac{cm^3}{d}$ | $\frac{1}{2}$ Stunde | 22 Stunden | $cm^3$ | $\frac{cm^3}{d}$ | |
| 40 | 5·38 | 0·13 | 5·68 | 6·25 | 0·25 | 0·006 | starker Chlorgeruch |

## Tabelle 3.

Ursprünglich 45 $cm^3$ Tetrachlorkohlenstoff werden bestrahlt.

| Zeit in Tagen seit Versuchsbeginn | Gesamtverbrauch in Kubikzentimeter 0·0039 norm. $Na_2S_2O_3$ | | | | Verbrauch an | | | | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | vor | | nach Zusatz von 2 $cm^3$ 0·1 norm. HCl | | 0·071 norm. NaOH | | 0·0685 norm. $Ba(OH)_2$ | | |
| | $cm^3$ | $\frac{cm^3}{d}$ | $\frac{1}{2}$ Stunde | 22 Stunden | $cm^3$ | $\frac{cm^3}{d}$ | $cm^3$ | $\frac{cm^3}{d}$ | |
| 10 | 1·45 | 0·15 | 1·60 | 1·85 | 0·12 | 0·012 | — | — | |
| 28 | 4·6 | 0·16 | 4·8 | 5·1 | — | — | — | — | * |
| 1011 | 127[1] | 0·13 | | | — | — | 6·5[2] | 0·006 | ** |

* Starker Chlorgeruch.

** Sehr starker Chlorgeruch; Überdruck.

[1] Es wurde 1 $cm^3$ titriert, das 19·8 $cm^3$ 0·0050 norm. $Na_2S_2O_3$ verbrauchte.

[2] Es wurde 1 $cm^3$ titriert.

Die beiden Tabellen lassen erkennen, daß sich in der Radiumstrahlung Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform sehr verschieden verhalten. Während bei diesem die anfangs entstandenen, ganz geringen Chlormengen nach dreijähriger Versuchsdauer völlig verschwunden sind, wird hier unvergleichlich viel mehr Chlor erzeugt und dessen Menge wächst mit nahezu gleichbleibender Geschwindigkeit. Letzteres gilt auch von der gebildeten Säure, die ebenfalls die bei der Bestrahlung des Chloroforms entstandene um ein Vielfaches übertrifft.

Im Gegensatz zum Chloroform zeigte der durch nahezu 3 Jahre bestrahlte Tetrachlorkohlenstoff nur eine ganz geringfügige Zunahme der Dichte, die sich zu $d\frac{25°}{4°} = 1{\cdot}5845$ ergab. Der Siedepunkt war nicht merklich verändert. Der Destillationsrückstand betrug für 30 $cm^3$ weniger als $0{\cdot}01\,g$ und enthielt nur Spuren von Hexachloräthan. Das letztere ist sicher nach der Reaktion

$$2\,CCl_4 = C_2Cl_6 + Cl_2 \qquad (4)$$

entstanden, das Chlor dagegen nur zum geringsten Teile. Denn abgesehen von dem im Gasraum enthaltenen wurden in den schließlich noch verbliebenen 30 $cm^3$ Flüssigkeit der Titration zufolge 105 $mg$ Chlor ermittelt. Ihnen würden nach obiger Gleichung rund 305 $mg$ Hexachloräthan entsprechen, also etwa 40mal mehr als das Gesamtgewicht des Rückstandes betrug. Wenngleich bei dem höheren Siedepunkte des Tetrachlorkohlenstoffes sich mit dessen Dämpfen mehr Hexachloräthan verflüchtigen dürfte[1] als mit denen des Chloroforms, so ist doch die Entstehung von mehr als nur wenigen Prozenten obiger Menge vollkommen ausgeschlossen.

Die Hauptmenge des gefundenen Chlors muß daher einen anderen Ursprung haben. Ein solcher wäre die unter dem Einflusse der Strahlung erfolgende Reaktion mit dem Luftsauerstoff nach der Gleichung

$$2\,CCl_4 + O_2 = 2\,COCl_2 + 2\,Cl_2. \qquad (5)$$

[1] 8 $g$ Destillat hinterließen nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur $0{\cdot}0031\,g$ Rückstand, der im zugeschmolzenen Kapillarrohr unter Zersetzung bei zirka 165° schmolz, somit vermutlich aus verunreinigtem $C_2Cl_6$ (Schmelzpunkt 187°) bestand.

Der gefundenen Chlormenge würden rund 24 *mg* Sauerstoff entsprechen, d. i. etwa die Hälfte des während der langen Versuchsdauer überhaupt vorhandenen.

Phosgen wurde allerdings nicht nachgewiesen. Allein da gleichzeitig Salzsäure gefunden wurde, so muß man annehmen, daß das entstandene Phosgen mit den im Tetrachlorkohlenstoff noch vorhandenen Wasserspuren nach der Gleichung reagierte:

$$CO\,Cl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl. \qquad (6)$$

Dies würde 27 *mg* Wasser oder weniger als 0·06 Gewichtsprozente des Tetrachlorkohlenstoffes erfordern, was trotz der Trocknung mit Chlorcalcium noch leicht möglich war.[1]

Wenn nun wirklich praktisch alles Chlor sich nach Gleichung (5) gebildet hatte und alles Phosgen nach Gleichung (6) wieder verschwunden war, so mußten für jedes Chlormolekül 2 Chlorwasserstoffmoleküle entstanden sein oder für 105 *mg* Chlor 108 *mg* Chlorwasserstoff. Rechnet man den schließlichen Alkaliverbrauch auf letztere Säure und die gesamten 30 $cm^3$ um, so findet man 97 *mg* oder für 1 $cm^3$ Tetrachlorkohlenstoff hätten 1·44 $cm^3$ 0·0685normale Barytlauge verbraucht werden müssen statt der gefundenen 1·3 $cm^3$. Die Übereinstimmung ist also eine ausreichende. Da auch im Gasraume noch Chlor vorhanden war, übertrifft zwar die Gesamtchlormenge die der Rechnung zugrunde gelegte, andrerseits muß aber etwas Chlor auch nach Gleichung (4), also ohne Phosgenbildung entstanden sein, sowie vielleicht, analog dem Befunde von Tarczynski, unter Bildung von $C_2Cl_4$.

Nach Gleichung (5) wäre durch die schließliche Abnahme des zur Verfügung stehenden Luftsauerstoffes auf die Hälfte des ursprünglichen Betrages auch eine Verminderung der Chlor-, beziehungsweise Chlorwasserstoffbildungsgeschwindigkeit zu erwarten gewesen. Doch kann dies noch nicht stark in Betracht kommen, da im Mittel immerhin 3 Viertel des ur-

---

[1] Eine Abnahme des Wassergehaltes um diesen Betrag würde nach der Mischungsregel eine Zunahme der Dichte um 4 Einheiten der vierten Dezimale bedingen, während die tatsächlich gefundene Zunahme in hinlänglicher Übereinstimmung halb so groß war.

sprünglichen Sauerstoffes vorhanden wären.[1] In der Tat bemerkt man bei den einzelnen Bestimmungen der Tabelle 3 eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, zumal wenn man bedenkt, daß infolge der Probeentnahmen das gleiche Präparat zuerst auf 45, dann auf 35, zuletzt auf 30 $cm^3$ wirkte. Zwischen der letzten und vorletzten Bestimmung der Tabelle 3 und beim Versuche der Tabelle 2 waren gleiche Mengen der Bestrahlung ausgesetzt. Auch hier ist im ersteren Falle die Chlorbildungsgeschwindigkeit etwas kleiner als im letzteren. Eine genauere Übereinstimmung ist bei der Inkonstanz der Versuchstemperatur und des Einflusses der $\gamma$-Strahlen durch Wechsel und Verstellen der sonst noch in der Radiumkasse verwahrten Präparate gar nicht zu erwarten.

Als Hauptreaktion kann also jedenfalls die durch den Luftsauerstoff bewirkte Bildung von Chlor und Phosgen angesehen werden und die Zersetzung des letzteren durch das vorhandene Wasser unter Chlorwasserstoffbildung. In einer Nebenreaktion entsteht außerdem Hexachloräthan.

## Zusammenfassung.

Es wurden Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff durch nahezu 3 Jahre bei Lichtabschluß der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen ausgesetzt.

In beiden Fällen geht die Hauptreaktion unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes vor sich: Beim Chloroform unter Bildung von Hexachloräthan, beim Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von Chlor, beziehungsweise Chlorwasserstoff aus primär entstandenem Phosgen und vorhandenem Wasser. In der Nebenreaktion entsteht beim Chloroform zunächst Chlor, das jedoch im weiteren Verlaufe unter Tetrachlorkohlenstoff- und Chlorwasserstoffbildung wieder völlig verschwindet; beim Tetrachlorkohlenstoff entsteht in der Nebenreaktion Hexachloräthan.

Sowohl das von $\beta$- und $\gamma$-Strahlen als auch das von $\gamma$-Strahlen allein bestrahlte Chloroform zeigt eine Erhöhung

[1] Das nach Gleichung (6) gebildete $CO_2$ kann in der Radiumstrahlung ähnlich wie im ultravioletten Lichte noch teilweise in CO und O zerfallen, wodurch die Abnahme der verfügbaren Sauerstoffmenge noch geringer würde als oben angenommen wurde.

der Dichte, somit kommt eine allerdings geringe Wirkung auch den letzteren Strahlen zu.

Durch die dreijährige Bestrahlung wird vom Chloroform ungefähr $^1/_4\,\%$ bis höchstens $^1/_2\,\%$, vom Tetrachlorkohlenstoff etwa $^1/_2\,\%$ bis höchstens $^3/_4\,\%$ verändert. Berücksichtigt man, daß bei ersterer Verbindung mehr als die doppelte Menge von einem etwas schwächeren Präparat bestrahlt wurde, so ergibt sich, daß die absolute Anzahl der von gleich starken Präparaten zur Reaktion gebrachten Moleküle in beiden Fällen ungefähr die gleiche sein dürfte.

---

## Anhang.

### Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform.

Bei einer Reihe organischer und anorganischer Verbindungen konnte gezeigt werden,[1] daß der Einfluß des ultravioletten Lichtes einer Quarzquecksilberlampe analog ist dem der durchdringenden Radiumstrahlen, jedoch bei meinen respektiven Versuchsanordnungen bereits in einer mehrhundert- bis tausendmal kürzeren Zeit zu Veränderungen von der gleichen Größenordnung führt wie die letzteren Strahlen.

Nun konnte beim Chloroform, wie im Voranstehenden dargelegt wurde, das Ergebnis einer nahezu dreijährigen Einwirkung eines Radiumpräparats untersucht werden. Es war daher wünschenswert, die Frage zu entscheiden, ob auch bei einer so außergewöhnlich langen Versuchsdauer die eben erwähnte Regel Geltung habe.

Zu diesem Zwecke wurden 100 $cm^3$ Chloroform, das über viel Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert worden war, den Siedepunkt 60·5° bei 740 $mm$ Druck, und die Dichte $d\,\frac{25°}{4°} = 1{\cdot}47445$ zeigte, in einem 110 $cm^3$ fassenden Quarz-

---

[1] Diese Sitzungsber., Mitteilungen des Ra-Instituts. Nr. 20 und Nr. 34, 121. Bd., p. 1329 (1912); 122. Bd., p. 751 (1913).

kolben, der mit einem Rückflußkühler verbunden war, durch 69 Stunden mit der bei den früheren Versuchen[1] verwendeten Quarz-Quecksilberlampe bestrahlt.

Die Netzspannung betrug 220 Volt, der vorgeschaltete Widerstand 52 Ohm, die Stromstärke zirka 2·5 Ampere, die Elektrodenspannung der — in horizontaler Lage brennenden — Lampe daher etwa 90 Volt.

Der Abstand von der Mitte des Lampenrohres bis zur Mitte der auf gleicher Höhe befindlichen Kolbenkugel betrug 10 *cm*.

Die Temperatur des Chloroforms war schließlich bis 43° gestiegen. Schon nach eintägiger Bestrahlung zeigte das Chloroform eine deutliche Gelbfärbung, die am Schlusse sehr intensiv geworden war. Das bestrahlte Chloroform war schwach getrübt; seine Dichte $d\,\frac{25°}{4°}$ betrug 1·47617, war also nahezu ebensoviel wie bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen gestiegen. Im Gegensatz zu der bei letzterer gemachten Beobachtung zeigte das Chloroform deutlichen Geruch nach Chlorwasserstoff, dessen Vorhandensein auch durch die Chlorsilberreaktion nachgewiesen werden konnte; 2 $cm^3$ Chloroform, mit 20 $cm^3$ Wasser geschüttelt, verbrauchten 0·95 $cm^3$ 0·0685normale Barytlauge; es waren somit in den 100 $cm^3$ 119 *mg* Chlorwasserstoff vorhanden; außerdem hatte sich ein Teil während der Versuchsdauer verflüchtigt, denn das zur Ausspülung des Kühlers verwendete Wasser verbrauchte noch 0·7 $cm^3$ obiger Lauge. Dagegen waren Chlor oder unterchlorige Säure ähnlich wie nach der dreijährigen Radiumbestrahlung nicht oder in nicht nennenswerter Weise vorhanden. 2 $cm^3$ Chloroform bewirkten nach dem Schütteln mit 10 $cm^3$ zehnprozentiger Jodkaliumlösung nur eine ganz geringfügige Gelbfärbung der wässerigen Schicht, die nach Zusatz von 0·05 $cm^3$ 0·0050normaler Thiosulfatlösung bereits entfärbt war.

Das bestrahlte Chloroform wurde von der erwähnten Trübung — der auf dem Filter getrocknete Rückstand betrug

---

[1] Ebenda.

0·007 *g* — abfiltriert und das Filtrat — 139·7 *g* — destilliert. Die letzten im Destillierkolben verbliebenen, gelbbraun gefärbten Anteile hinterließen nach dem Verdunsten der Flüssigkeit 0·26 *g* Rückstand, bestehend aus mit einer rotbraunen Schmiere verunreinigten und verfärbten Krystalltafeln. Der Geruch nach Zersetzungsprodukten war deutlich vorhanden. Durch Sublimation konnte aus dem Rückstand reines Hexachloräthan erhalten werden.[1] Für die Entstehung des letzteren wird man wohl wie bei der Radiumbestrahlung die Reaktion

$$4\,CHCl_3 + O_2 = 2\,C_2Cl_6 + 2\,H_2O \qquad (1)$$

annehmen müssen, zumal hier der Luftsauerstoff ungehinderten Zutritt hatte, eventuell auch eine Einwirkung von im ultravioletten Licht entstandenem Ozon. Auf die Sauerstoffwirkung dürfte auch das Entstehen der rotbraunen Zersetzungsprodukte zurückzuführen sein, eine Annahme, die auch A. Besson und L. Fournier[2] machen, die ähnliche Produkte bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Chloroformdämpfen und Wasserstoff erhielten.

Der Chlorwasserstoff kann durch Reaktion von intermediär entstandenem Phosgen mit vorhandenem oder nach Gleichung (1) erzeugtem Wasser sich gebildet haben. Phosgen entsteht ja bekanntlich aus Chloroform schon im Sonnenlichte. Doch könnte man auch an eine direkte Bildung von Chlorwasserstoff aus Chloroform etwa bei gleichzeitigem Entstehen von Tetrachloräthylen denken.

Berücksichtigt man indessen, daß in der Radiumstrahlung weder die früher erwähnten Zersetzungsprodukte noch Chlorwasserstoff in irgend merklichen Mengen entstehen, so ist es viel näherliegend, an ein gleichzeitiges Entstehen des letzteren mit den ersteren zu denken.[3] Entsteht etwa auch hier, analog

---

[1] Von 80 *g* des Destillats wurden 90% abermals abdestilliert; der Rest hinterließ nach dem Verdunsten bei Zimmertemperatur 0·0047 *g* Rückstand, der hauptsächlich aus $C_2Cl_6$ bestand. Im zugeschmolzenen Kapillarrohre schmolz er unter Bräunung gegen 170°.

[2] C. r. d. l'Acad. des sciences, *150*, 1118 (1910).

[3] Nimmt man an, daß für jedes HCl-Molekül nur ein $CHCl_3$-Molekül zersetzt wurde, so entsprechen den gefundenen 0·12 *g* HCl 0·39 *g* $CHCl_3$;

wie bei der Radiumbestrahlung, vorübergehend Chlor, das dann mit Chloroform unter Bildung von Tetrachlorkohlenstoff und Chlorwasserstoff reagiert, so könnte dadurch wohl nur ein Teil der von letzterem tatsächlich gefundenen Menge erklärt werden.

Vergleicht man nun zur Entscheidung der eingangs gestellten Frage die Wirkung des ultravioletten Lichtes mit der der durchdringenden Radiumstrahlung, so ergibt sich erstere als tiefergreifend, wie schon das Entstehen von Zersetzungsprodukten beweist, trotz der mehr als 300mal kürzeren Reaktionszeit. Immerhin wird man bei dem Versuch im ultravioletten Lichte den ungehinderten Zutritt des Luftsauerstoffes und die höhere Temperatur berücksichtigen müssen. Die Mengen des festen Rückstandes und die Zunahme der Dichten sind in beiden Fällen annähernd gleich. Man wird also obige Regel in bezug auf die Einwirkungsgeschwindigkeit als zutreffend anerkennen müssen, wenn auch bezüglich der Natur der dabei entstandenen Produkte keine so große Analogie herrscht wie bei den früher untersuchten Fällen: Wohl entsteht hier wie dort Hexachloräthan, und zwar vermutlich als Hauptprodukt, daneben bilden sich Zersetzungsprodukte und Chlorwasserstoff aber nur im ultravioletten Lichte in größeren Mengen.[1]

---

demnach würden die Chloroformreste schon ohne Luftsauerstoff ungefähr ebensoviel betragen wie der gesamte Rückstand, von dem doch ein beträchtlicher Teil aus $C_2Cl_6$ bestand. Man muß also annehmen, daß bei der Chlorwasserstoffbildung auch flüchtige Produkte, z. B. $C_2Cl_4$, entstanden sind.

[1] Äußere Umstände bedingten einen vorzeitigen Abschluß der Versuche, die später fortgesetzt werden sollen.

# Über die Methylierung mit Dimethylsulfat, seine Verseifung durch wässerig-alkalische Lösung und Wasser im heterogenen System und einen Fall von Kaliumkatalyse

Von

Alfons Klemenc

(unter teilweiser Mitarbeit von Emma Edhofer)

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1917)

Mit Hilfe von Dimethylsulfat kann man die Amidogruppe, die Carboxylgruppe und die Phenolgruppe methylieren.[1] Die allgemeine Anwendbarkeit des Dimethylsulfats als Methylierungsmittel ist von Ullmann[2] erkannt worden, der im wesentlichen bereits die Methoden beschreibt, welche einzuschlagen sind, um von Fall zu Fall ein günstiges Resultat zu erhalten. Man kann zur Methylierung sowohl die trockenen Salze der Säuren, beziehungsweise der Phenole (nur mit diesen beiden Klassen wollen wir uns beschäftigen) mit Dimethylsulfat zusammenbringen oder aber die alkalische Lösung derselben mit Dimethylsulfat schütteln. Welches der bessere Weg ist, hat in einigen Fällen Graebe[3] gezeigt; aus seinen Angaben kann man entnehmen, daß die Methylierung von Säuren, also

---

[1] Ullmann, B. *33*, 2476 (1900); Ann. *327*, 104 (1902). — H. Meyer, B. *37*, 4144 (1904). — Werner und Seybold, B. *37*, 3658 (1904).

[2] L. c.

[3] A. *340*, 244 (1905).

wie bei der Radiumbestrahlung, vorübergehend Chlor, das dann mit Chloroform unter Bildung von Tetrachlorkohlenstoff und Chlorwasserstoff reagiert, so könnte dadurch wohl nur ein Teil der von letzterem tatsächlich gefundenen Menge erklärt werden.

Vergleicht man nun zur Entscheidung der eingangs gestellten Frage die Wirkung des ultravioletten Lichtes mit der der durchdringenden Radiumstrahlung, so ergibt sich erstere als tiefergreifend, wie schon das Entstehen von Zersetzungsprodukten beweist, trotz der mehr als 300mal kürzeren Reaktionszeit. Immerhin wird man bei dem Versuch im ultravioletten Lichte den ungehinderten Zutritt des Luftsauerstoffes und die höhere Temperatur berücksichtigen müssen. Die Mengen des festen Rückstandes und die Zunahme der Dichten sind in beiden Fällen annähernd gleich. Man wird also obige Regel in bezug auf die Einwirkungsgeschwindigkeit als zutreffend anerkennen müssen, wenn auch bezüglich der Natur der dabei entstandenen Produkte keine so große Analogie herrscht wie bei den früher untersuchten Fällen: Wohl entsteht hier wie dort Hexachloräthan, und zwar vermutlich als Hauptprodukt, daneben bilden sich Zersetzungsprodukte und Chlorwasserstoff aber nur im ultravioletten Lichte in größeren Mengen.[1]

---

demnach würden die Chloroformreste schon ohne Luftsauerstoff ungefähr ebensoviel betragen wie der gesamte Rückstand, von dem doch ein beträchtlicher Teil aus $C_2Cl_6$ bestand. Man muß also annehmen, daß bei der Chlorwasserstoffbildung auch flüchtige Produkte, z. B. $C_2Cl_4$, entstanden sind.

[1] Äußere Umstände bedingten einen vorzeitigen Abschluß der Versuche, die später fortgesetzt werden sollen.

# Über die Methylierung mit Dimethylsulfat, seine Verseifung durch wässerig-alkalische Lösung und Wasser im heterogenen System und einen Fall von Kaliumkatalyse

Von

Alfons Klemenc

(unter teilweiser Mitarbeit von Emma Edhofer)

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1917)

Mit Hilfe von Dimethylsulfat kann man die Amidogruppe, die Carboxylgruppe und die Phenolgruppe methylieren.[1] Die allgemeine Anwendbarkeit des Dimethylsulfats als Methylierungsmittel ist von Ullmann[2] erkannt worden, der im wesentlichen bereits die Methoden beschreibt, welche einzuschlagen sind, um von Fall zu Fall ein günstiges Resultat zu erhalten. Man kann zur Methylierung sowohl die trockenen Salze der Säuren, beziehungsweise der Phenole (nur mit diesen beiden Klassen wollen wir uns beschäftigen) mit Dimethylsulfat zusammenbringen oder aber die alkalische Lösung derselben mit Dimethylsulfat schütteln. Welches der bessere Weg ist, hat in einigen Fällen Graebe[3] gezeigt; aus seinen Angaben kann man entnehmen, daß die Methylierung von Säuren, also

---

[1] Ullmann, B. *33*, 2476 (1900); Ann. *327*, 104 (1902). — H. Meyer, B. *37*, 4144 (1904). — Werner und Seybold, B. *37*, 3658 (1904).

[2] L. c.

[3] A. *340*, 244 (1905).

die Herstellung ihres Methylesters und die Methylierung stark saurer Phenole am besten durch das Zusammenbringen der trockenen Salze mit Dimethylsulfat erreicht wird. Es wird von Graebe die für uns interessante Bemerkung gemacht, daß das trockene Kaliumsalz der Benzoesäure bessere Ausbeuten an Ester liefert als das Natriumsalz. Ferner ist die Beobachtung wichtig, daß methylschwefelsaures Kalium benzoesaures Kalium besser methyliert, als wenn methylschwefelsaures Natrium verwendet wird. Bei den anderen Phenolen ist der Erfolg der gleiche, ob in trockenem Zustande oder in alkalischer Lösung methyliert wird (Ullmann).

Da die Methylierung des phenolischen Hydroxyls mit Dimethylsulfat die weit wichtigste Anwendung desselben ist, methyliert man im allgemeinen in wässerig-alkalischen Lösungen und hält sich dabei an die ersten diesbezüglichen Angaben von Ullmann, nach welchen die Substanz in Natronlauge (etwa zehnprozentig) gelöst wird und die Lösung dann mit den berechneten Mengen Dimethylsulfat geschüttelt wird. Diese Angaben sind in die führenden Handbücher übergegangen und sind richtig.

Wir haben nämlich durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, daß im Falle man statt Natronlauge Kalilauge nimmt, die Methylierung des phenolischen Hydroxyls ganz ungewöhnlich stark zurückgeht. Wir haben diesbezüglich viele Versuche beim Hydrochinon durchgeführt, wo wir anfangs ganz nach den Angaben von Ullmann, der selbst die Methylierung dieses Stoffes beschreibt,[1] arbeiteten, nur daß wir an Stelle von Natronlauge Kalilauge verwendeten. Später, nach erkanntem Mißerfolge, wurden die Versuche mit Kalilauge mehrfach abgeändert, aber immer mit dem gleichen negativen Erfolge. Ähnliche Erfahrungen haben wir bei der Methylierung des Resorcins gemacht. In beiden Fällen war, wie gesagt, die Ausbeute im Vergleich zu der, wenn Natronlauge angewendet wurde, gering.

Diesem auffallenden Unterschied zwischen Natron- und Kalilauge wurde nun nachgegangen. Einmal war es möglich,

---

[1] L. c.

diesen Unterschied darauf zurückzuführen, daß man es hier mit Erscheinungen zu tun hat, die das heterogene System betreffen. Um hier experimentell vorzugehen, wurde die Verseifungsgeschwindigkeit gleichstarker Natron- und Kalilauge gegenüber Dimethylsulfat gemessen, und zwar so, daß im Prinzip die Methode die gleiche blieb, wie bei der praktischen Ausführung einer Methylierung. Es hat sich nun gezeigt, daß tatsächlich ein Unterschied in der Verseifungsgeschwindigkeit besteht, und zwar ist durchschnittlich die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung von Dimethylsulfat durch 1-norm. Kalilauge bei 11° $k = 0{\cdot}0311$, während die durch 1-norm. Natronlauge bei der gleichen Temperatur $k = 0{\cdot}0249$ beträgt.[1]

Aus der Nernst'schen Gleichung[2] für Reaktionen im heterogenen System, die wir hier vorerst zugrunde zu legen haben, obwohl sie auf ein heterogenes System mit zwei flüssigen Phasen noch nicht geprüft worden ist,

$$\frac{dx}{dt} = O\frac{D}{\delta}(a-x) = KO(a-x)$$

folgt nach Anwendung derselben einmal auf die Verseifung mit Kalilauge, dann auf die mit Natronlauge, daß sich die beiden Geschwindigkeitskonstanten verhalten wie die entsprechenden Diffusionsgeschwindigkeiten,

$$\frac{K_{KOH}}{K_{NaOH}} = \frac{D_{KOH}}{D_{NaOH}}.$$

Legt man die Werte zugrunde, die Oeholm[3] für die Diffusionsgeschwindigkeiten von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd gegen Wasser gefunden hat, so findet man für die gleiche Temperatur, bei welcher die Verseifungsgeschwindigkeitskonstante bestimmt worden ist, das Verhältnis

$$\frac{D_{KOH}}{D_{NaOH}} = 1{\cdot}43,$$

---

[1] Bei 0° ist der Unterschied größer. Siehe weiter unten.

[2] Z. physik. Ch., *47*, 52 (1904).

[3] Landolt-Börnstein-Tabellen.

während man findet

$$\frac{K_{KOH}}{K_{NaOH}} = 1 \cdot 25.$$

Diese leidliche Übereinstimmung, die vorerst den Unterschied zwischen Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd erklären könnte, ist jedoch nur zufällig. Es zeigt sich nämlich, daß die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit unabhängig davon ist, wieviel Dimethylsulfat mit Natron- oder Kalilauge zusammengebracht wird, also unabhängig von der Größe der Oberfläche, d. h. aber, die gemessenen Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeit sind als vorwiegend im homogenen System gemessen zu betrachten. Auch bei der Verseifung des Dimethylsulfats mit Wasser ist die Konstante unabhängig von der Menge des angewendeten Dimethylsulfats. Es sind also alle weiteren Betrachtungen auf ein homogenes System zu beziehen, derart, daß die Konzentration des gelösten Dimethylsulfats konstant anzusehen ist.

Die Ursache des numerischen Unterschiedes in der Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit des Natrium- und Kaliumhydroxyds kann eine zweifache sein. Einmal ist es möglich, daß in der wässerigen Kalilaugelösung Dimethylsulfat eine höhere Sättigungskonzentration besitzt als in der Natronlauge. Zweitens besteht die Möglichkeit, daß einer Molenart dem Dimethylsulfat gegenüber eine die Verseifungsgeschwindigkeit beeinflussende verschiedene sogenannte katalytische Wirkung zukommt.

Es soll dabei nicht auf die Frage eingegangen werden, ob diese nicht ebenso wie die Kationenkatalyse von Holmberg[1] auf eine Mitwirkung der undissoziierten Basenmoleküle an der Verseifung zurückgeführt werden kann.[2]

Der Unterschied in der Sättigungskonzentration kann indes nicht Ursache allein sein. Denn ein Unterschied von etwa 23% der in der Sättigungskonzentration der Natronlauge

---

[1] Z. physik. Ch., *79*, 147 (1912); *80*, 573 (1912); *84*, 451 (1913).

[2] Über die bei Elektrolytreaktionen auftretenden besonderen Verhältnisse siehe die demnächst erscheinende Arbeit von Wegscheider »Über Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten im homogenen System« in dieser Zeitschrift.

gegenüber Kalilauge bestehen würde, wenn jene allein maßgebend wäre, ließe vielleicht erwarten, daß die Ausbeute an Methylierungsprodukten desselben Stoffes, z. B. des Hydrochinons in gleichstarker Natron-, beziehungsweise Kalilauge um etwa ein Viertel des Gewichtes verschieden wäre, was natürlich nicht der Fall ist; der Unterschied ist bedeutend größer.[1] Das zwingt uns anzunehmen, daß für die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats nicht die Hydroxylionenkonzentration allein maßgebend sind, sondern daß diese von dem undissoziierten Natriumhydroxyd, beziehungsweise Kaliumhydroxyd oder von den Natrium- oder Kaliumionen in ihrer Wirkung auf das Dimethylsulfat verschieden beeinflußt werden.

Es ist also der Unterschied in der Verseifungsgeschwindigkeit zwischen Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd nicht hauptsächlich darin zu suchen, daß die Sättigungskonzentration des Dimethylsulfats in beiden verschieden ist, sondern in erster Linie, daß dem undissoziierten Kaliumhydroxyd besondere katalytische Wirkung zukommt.

Der katalytische Einfluß wurde gefunden, indem zur Natronlauge von bestimmter Normalität Kaliumchlorid hinzugefügt wurde, wobei die Verseifungskonstante stieg, während ein gleich molarer Zusatz von Natriumchlorid eine sehr starke Verminderung der Konstante zur Folge hatte. Der Zusatz des Kaliumchlorids hatte allerdings kein sehr starkes Ansteigen der Konstante zur Folge, weil das zugesetzte Neutralsalz die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten verringern muß.[2] Hier ist eine wichtige Bemerkung zu machen. Aus den Angaben von Kremann[3] weiß man, daß Dimethylsulfat mit Salzsäure unter Chlormethylabspaltung reagiert, daß also neben der Verseifung durch Wasser auch die durch die Chlorionen hinzukommt. Diese Reaktion zwischen den Chlorionen und dem Dimethylsulfat kann die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Abnahme des Alkalititers bestimmt worden ist,

---

[1] Siehe im experimentellen Teil, Abschnitt IV.

[2] Euler, Z. physik. Ch., *49*, 310 (1904).

[3] Monatshefte f. Ch., *28*, 24 (1907).

nicht beeinflussen, wenn nur für hinreichend gute Rührung gesorgt wird, damit die Lösung an Dimethylsulfat gesättigt bleibt. Denn das abgespaltene Chlormethyl kann infolge seiner schweren Verseifbarkeit bei der Versuchstemperatur von etwa 11° den Alkali-, beziehungsweise Säuretiter nicht oder nur ganz unbedeutend ändern.

Das Zusetzen von Neutralsalz mit zur Lauge gleichem Kation hat zur Folge, daß die Geschwindigkeitskonstante abnimmt. Denn setzt man zu Natriumhydroxyd, dessen Verseifungsgeschwindigkeitskonstante $k = 0{\cdot}024$ betrug, zu 100 $cm^3$ derselben $7{\cdot}8\,g$ Natriumchlorid, so sank die Konstante auf $k = 0{\cdot}018$. In gleicher Weise wurde die Verseifungskonstante der Kalilauge $k = 0{\cdot}032$ nach Zusatz von $10\,g$ Kaliumchlorid für 100 $cm^3$ auf $k = 0{\cdot}024$ heruntergesetzt. Der Unterschied in der katalytischen Wirkung der beiden Salze tritt wieder hervor, wenn man die Verseifung des Dimethylsulfats durch reines Wasser und dann nach Zusatz von Kaliumchlorid und Natriumchlorid messend verfolgt. So war in einem Falle die Verseifungskonstante des Dimethylsulfats durch reines Wasser $k'_{H_2O} = 0{\cdot}0607$, nach Zusatz von $10{\cdot}0\,g$ Kaliumchlorid für 100 $cm^3$ Wasser betrug sie $k'_{H_2O} = 0{\cdot}0597$, während ein Zusatz von $10{\cdot}5\,g$ Natriumchlorid die Verseifungskonstante auf $k'_{H_2O} = 0{\cdot}0439$ verminderte. Alle Angaben beziehen sich auf die gleiche Temperatur. Welchem Teil, ob den undissoziierten Kaliumchloridmolekülen oder den Kaliumionen die katalytische Wirkung zukommt, muß unentschieden gelassen werden.

Aus dem Dargelegten wäre die Erklärung für das so grundverschiedene Verhalten der Kalilauge gegenüber der Natronlauge gewonnen. Bei einer Methylierung konkurrieren das undissoziierte Salz, z. B. eines Phenols, PhONa, und die Hydroxylionen um das zugesetzte Dimethylsulfat nach den Gleichungen

$$\mathrm{PhONa} + \mathrm{(CH_3)_2SO_4} = \mathrm{PhOCH_3} + \mathrm{CH_3NaSO_4}, \qquad \text{(I)}$$

$$\mathrm{OH'} + \mathrm{(CH_3)_2SO_4} = \mathrm{CH_3SO_4'} + \mathrm{CH_3OH}. \qquad \text{(II)}$$

Wird nun die Reaktion nach Gleichung (II) ganz besonders bevorzugt, indem sie katalytisch beschleunigt wird, so ist es klar, daß Umsatz nach Gleichung (I) geringer werden muß.

Der Unterschied in der Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, bei etwa 30° dürfte der Unterschied schon sehr klein sein. Daß jedoch auch bei der Temperatur von etwa 25°, bei welcher die qualitativen Versuche zur Verätherung der Phenole ausgeführt worden sind, der große Unterschied zwischen Kalilauge und Natronlauge noch besteht, müßte hier eine weitere noch ungeklärte Ursache vorliegen, es sei denn, daß die oben festgestellte Konstantenabnahme mit steigender Temperatur bei Temperaturen über 10° nicht mehr besteht.

Der kinetische Ablauf der Verseifung des Dimethylsulfats durch Alkali wurde einmal nach der einfachen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_{OH}\, S(a-x)$$

verfolgt. $a$ ist der Alkalititer zur Zeit $t = 0$, $S$ die Sättigungskonzentration des Dimethylsulfats. Da jedoch die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch reines Wasser groß ist, durch Säuren gar nicht oder nur sehr wenig beeinflußt wird,[1] so ist das Dimethylsulfat mit dieser Eigenschaft den Sulfonsäureestern der aromatischen Reihe gleichzustellen. Es ist mithin auch bei der alkalischen Verseifung der Einfluß des Wassers mit in die kinetische Gleichung hineinzubeziehen, da die verseifende Wirkung des Wassers auch gegenüber den viel rascher verseifenden Hydroxylionen nicht zu vernachlässigen ist. Auf den großen Unterschied, der hier zwischen den Carbonsäureestern und den Sulfonsäureestern besteht, hat als Erster Wegscheider[2] hingewiesen. Da wir bei unseren Messungen beständig das heterogene System Dimethylsulfat-Alkalilösung haben, so ist, da der Vorgang der Verseifung jedoch nur auf das homogene System zu beziehen ist, die Konzentration des gelösten Dimethylsulfats als konstant zu

---

[1] Kremann, l. c.

[2] Z. physik. Ch., *41*, 52 (1902).

setzen. Die richtige Gleichung für die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch die wässerigen Laugen wird also lauten:

$$\frac{dx}{dt} = K_{H_2O}\, S + K_{OH}\, S(A-x).$$

Hier bedeutet $K_{H_2O}$ die Konstante der Verseifung durch reines Wasser, $S$ die Sättigungskonzentration des Dimethylsulfats, $K_{OH}$ die Konstante der Alkaliverseifung und $A$ die Anfangskonzentration der Natron- oder Kalilauge. Da $S$ konstant ist, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\frac{dx}{dt} = K_{H_2O} + K_{OH}(A-x)$$

und das Integral lautet nach Eliminierung der Integrationskonstante für $t = 0$, $x = 0$

$$x = \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{OH}} + A\right)\left(1 - \frac{1}{e^{K_{OH} \cdot t}}\right). \qquad \text{(III)}$$

$K_{H_2O}$ wurde gefunden, indem Dimethylsulfat mit reinem Wasser in gleicher Weise wie bei der Verseifung durch Kali- oder Natronlauge behandelt wurde. Als kinetische Gleichung ist hier zu setzen

$$\frac{dx}{dt} = K_{H_2O} \cdot S_1, \qquad \text{(IV)}$$

wenn $S_1$ die Sättigungskonzentration des Dimethylsulfats in Wasser und $K_{H_2O}$ die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit bedeutet. Beide Konstanten lassen sich zusammenziehen zu $K'_{H_2O}$ und die integrierte Gleichung wird lauten

$$x = K'_{H_2O}\, t + x_0.$$

Hier bedeutet $x_0$ die Integrationskonstante. Da die Reaktionsdauer erst vom Beginn der ersten Messung an gerechnet wurde, so stellt $x_0$ die zur Zeit $t = 0$ verbrauchten Mole Lauge dar. Es ist also die Konstante

$$K'_{H_2O} = \frac{x - x_0}{t}.$$

Wird $x-x_0$ in Molen pro 100 $cm^3$ Lösung angegeben, so stellt die Konstante $K_{H_2O}$ die in der Zeiteinheit bei der bestimmten Temperatur in 100 $cm^3$ umgesetzte Mole Dimethylsulfat dar.

Kremann hat bei der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch Wasser geglaubt, auf das heterogene System Dimethylsulfat-Wasser die Gleichung einer monomolekularen Reaktion anwenden zu können und es wurden auch entsprechende Konstanten erhalten. Meine Untersuchungen zeigten mir jedoch, daß auf dieses System die obige Gleichung (IV) anzuwenden ist. In der folgenden Zusammenstellung sind die von Kremann in der Tabelle II[1] gegebenen Werte der Gleichung IV zugrunde gelegt. Unter $t$ stehen die Zeiten in Minuten, unter $k$ die Werte für die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats, wenn nach der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion gerechnet wird. Die Werte unter $\frac{x}{t}$ sind nach Gleichung (IV) gerechnet für den Fall, daß man von ganz reinem Dimethylsulfat ausgeht, also $x_0 = 0$.

| $t$ | $k$ | $\frac{x}{t}$ | $\frac{x-x_0}{t-t_0}$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 0·00246 | 0·287 | — |
| 31 | 0·00223 | 0·245 | 0·200 |
| 45 | 0·00215 | 0·235 | 0·206 |
| 55 | 0·00219 | 0·236 | 0·215 |
| 77 | 0·00221 | 0·224 | 0·206 |
| 93 | 0·00226 | 0·219 | 0·205 |
| 109 | 0·00236 | 0·218 | 0·206 |
| 140 | 0·00236 | 0·224 | 0·206 |
| 155 | 0·00254 | 0·210 | [0·194] |
| 190 | 0·00251 | 0·186 | [0·177] |
| 200 | 0·00254 | 0·183 | [0·174] |

Man sieht, daß die Werte unter $\frac{x}{t}$ Differenzen zeigen, die größer sind, als die experimentellen Fehler sein können und zudem noch einen deutlichen Gang aufweisen. Es ist

[1] In seiner Tabelle sind zwei Druckfehler unterlaufen: in der Überschrift ist »Dimethylsulfat« an Stelle von Diäthylsulfat zu setzen, ferner ist für $t = \infty$ $x = 53 \cdot 0$.

eben $x_0$ nie gleich Null zu setzen. Ich habe auch von dem im Vakuum destillierten Dimethylsulfat immer einen Säuretiter gleich nach dem ersten Schütteln mit Wasser nach wenigen Minuten gefunden, der größer war als durch Verseifung während der kurzen Zeit des Schüttelns zu erwarten wäre. Um diesen Fehler in der Tabelle zu beheben, setzen wir den zur Zeit $t = 16$ gefundenen Wert gleich $x_0$, also $x_0 = 4 \cdot 6$, und subtrahieren 16 von den unter $t$ angegebenen Zeiten. So wurden die unter $\frac{x - x_0}{t - t_0}$ angegebenen Zahlen erhalten und diese sind sehr gut konstant. Die Werte jedoch von 155 an nehmen ab; das ist zu erwarten, da nach dieser Zeit schon der größte Teil des Dimethylsulfats verseift ist und die Lösung nicht mehr für Dimethylsulfat gesättigt erhalten werden kann. Das wird um so früher eintreten, je höher bei gleicher Dimethylsulfatmenge die Temperatur ist. Aus diesem Grunde eignen sich für diese Rechnung die Werte in der Tabelle I der genannten Arbeit weniger gut.

Dieselben Überlegungen, die sich hier für die Verseifung des Dimethylsulfats durch Wasser ergeben haben, gelten natürlich auch für die Verseifung des Dimethylsulfats durch Schwefelsäure, die ebenfalls Kremann untersucht hat.

Die Gleichung (III) wurde bei der alkalischen Verseifung geprüft, indem die bei der Verseifung des Dimethylsulfats durch Wasser gefundene Konstante $K_{H_2O}$ in die Gleichung (III) eingesetzt wurde und das $K_{OH}$ durch Probieren herausgerechnet. Innerhalb der Versuchsfehler gibt die Gleichung die experimentellen Ergebnisse gut wieder. $K_{OH}$ muß die Dimension $[c^0 . t^{-1}]$ und $K_{H_2O} = [c . t^{-1}]$ haben. $A$ muß mit $K_{H_2O}$ in der gewählten Konzentration übereinstimmen.

Die hier gewonnenen theoretischen Erwägungen gestatten im Verein mit dem noch im experimentellen Teil angegebenen Beobachtungen einige Schlüsse auf die praktische Ausführung einer Methylierung mit Dimethylsulfat zu ziehen. Vor allem wird man natürlich in keinem Fall eine Methylierung in wässerig-alkalischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumsalzen ausführen. Im trockenen Zustand aber ist, da eine direkte besondere Wechselbeziehung zwischen dem Dimethylsulfat

und dem Kaliumsalz besteht, zu erwarten, daß Kaliumsalze rascher und besser sich zur Methylierung eignen werden als Natriumsalze, was übrigens durch die Versuche von Graebe in einigen Fällen bestätigt worden ist. Die Anwendung der trockenen Salze wird dann allgemein einen großen Vorteil bieten, wenn man Säuren oder stark saure Phenole mit Dimethylsulfat zu methylieren hat. Wird man jedoch diese doch in wässeriger Lösung methylieren wollen, so ist eine möglichst große Konzentration der Salze und eine möglichst geringe Konzentration der Hydroxylionen anzustreben.

## Experimentelles.

Die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch Kalilauge, Natronlauge und Wasser im heterogenen System wurde bestimmt, indem das Dimethylsulfat mit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge, die sich in einem dünnwandigen Kolben befand, zusammengebracht wurde. Der Kolben selbst befand sich in einem weiteren, größeren Eisengefäß, durch welches ein starker Wasserstrom von konstanter Temperatur durchgeleitet wurde. In diesen war das Thermometer eingetaucht, dessen Angabe als Versuchstemperatur betrachtet wurde.

Wurde die Messung bei 0° ausgeführt, so wurde der Kolben mit Eis umgeben. Die innige Mischung zwischen dem Dimethylsulfat und der Flüssigkeit wurde durch einen Rührer bewirkt, welcher aus einem propellerartigen Glasflügel bestand, in Kugellagern lief und mit Schnurübertragung von einem Elektromotor angetrieben wurde. Die Umdrehungszahl betrug im Durchschnitt 850 bis 900 in der Minute und wurde während der Messungsdauer oft kontrolliert. Durch die intensive Rührung wurde eine äußerst feine Verteilung des Dimethylsulfats erreicht, derart, daß, neben einigen größeren Tropfen, der größte Teil in eine milchige Emulsion verwandelt worden ist. Von dieser wurde in genau bestimmten Zeitintervallen mit einer genauen 10 $cm^3$-Pipette Proben entnommen, in eine bestimmte Menge überschüssige Schwefelsäure oder Oxalsäure ausfließen gelassen und diese zurücktitriert, wenn die Verseifung durch wässerige Alkalilauge gemessen wurde.[1] Als Endpunkt der

Reaktionsdauer wurde die Zeit notiert, bei welcher die Hälfte des Pipetteninhaltes ausgeflossen war. Bei der Titration mit Oxalsäure wurde Lackmus, bei der Titration mit Schwefelsäure Methylorange und in einigen wenigen Fällen Phenolphtalein als Indikator verwendet. Das zu den Versuchen verwendete Dimethylsulfat wurde immer frisch destilliert und nur der zwischen 188 und 189° übergehende Teil verwendet.

## I.

## Die Verseifung des Dimethylsulfates im homogenen System.

Ob die Reaktion im homogenen oder heterogenen System zwischen Dimethylsulfat und der Alkalilösung vor sich geht, wurde entschieden, indem wechselnde Mengen von Dimethylsulfat zu gleichen Volumen gleichstarker Natronlauge hinzugegeben wurde. Bleibt die Konstante innerhalb der Versuchsfehler gleich, so ist, weil sie von der Oberfläche unabhängig ist, bewiesen, daß die Reaktion vorwiegend nur im homogenen System vor sich geht.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

$a$ die Kubikzentimeter Schwefelsäure zur Zeit $t = 0$ für 10 $cm^3$ des Verseifungsgemisches;

$a - x$ die zur Zeit $t$ titrierte Menge in Kubikzentimeter;

$N$ die Normalität der Säure, welche zur Titration verwendet wurde;

$t$ die Versuchsdauer in Minuten;

$\Theta$ die Versuchstemperatur;

$k_{OH}$ die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit, wenn nur die Lauge als verseifend angenommen wird;

$K_{H_2O}$ die Konstante der Verseifung von Dimethylsulfat durch reines Wasser bei $\Theta = 11{\cdot}5°$;[2]

$K_{OH}$ die Konstante der Alkaliverseifung, wenn die verseifende Wirkung des Wassers berücksichtigt wird;

---

[1] Der Vorgang, wie er bei der Verseifung durch Wasser geübt wurde, ist an der betreffenden Stelle angegeben.

[2] Siehe Tabelle 37.

$x_{ges.}$ sind die auf 100 $cm^3$ der Lösung bezogenen Mole an Dimethylsulfat, die zur Zeit $t$ umgesetzt wurden;

$x_{ber.}$ die für $K_{OH}$ nach der Formel (III) berechneten Werte von $x$;

Dms. bedeutet die auf 100 $cm^3$ Flüssigkeit abgewogene Menge Dimethylsulfat, wenn nichts anderes angegeben.

## Tabelle 1.

$a = 3{\cdot}04$ Dms. $= 30{\cdot}7\ g$
$N = 0{\cdot}9849$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}00380$
$\Theta = 10{\cdot}5°$ $K_{OH} = 0{\cdot}013$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{ges.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 7·0 | 7·43 | 0·0112 | 0·003007 | 0·003692 |
| 13·6 | 6·71 | 0·0132 | 0·006555 | 0·006875 |
| 20·4 | 5·98 | 0·0145 | 0·01015 | 0·009888 |
| 27·9 | 5·22 | 0·0154 | 0·01389 | 0·01290 |
| 35·1 | 4·82 | 0·0145 | 0·01587 | 0·01553 |
| 44·2 | 4·23 | 0·0145 | 0·01877 | 0·01844 |
| | | Mittel 0·0139 | | |

## Tabelle 2.

$a = 8{\cdot}79$
$N = 0{\cdot}9849$
$\Theta = 10{\cdot}5°$
Dms. $= 20{\cdot}7\ g$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 8·6 | 7·64 | 0·0163 |
| 16·9 | 6·61 | 0·0168 |
| 28·6 | 5·19 | 0·0184 |
| 39·6 | 4·74 | 0·0155 |
| 50 | 3·99 | 0·0156 |
| 63 | 3·40 | 0·0149 |
| | Mittel | 0·0162 |

## Tabelle 3.

$a = 9{\cdot}94$
$N = 0{\cdot}9849$
$\Theta = 10{\cdot}8°$
Dms. $= 5{\cdot}3\ g$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 5·2 | 9·19 | 0·0151 |
| 14·4 | 7·94 | 0·0158 |
| | Mittel | 0·0154 |

## II.

### Verseifung des Dimethylsulfats durch Natronlauge.

Abkürzungen sind hier und im folgenden dieselben wie unter I. angegeben.

Tabelle 4.

$a = 9{\cdot}79$ Dms. $= 9{\cdot}3\,g$
$N = 0{\cdot}9849$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 10{\cdot}6-10{\cdot}8°$ $K_{OH} = 0{\cdot}015$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{gef.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 6·4 | 8·71 | 0·0182 | 0·00532 | 0·004644 |
| 15·3 | 7·52 | 0·0172 | 0·01119 | 0·01274 |
| 23·6 | 6·63 | 0·0165 | 0·01557 | 0·01513 |
| 32·0 | 5·83 | 0·0161 | 0·01951 | 0·01934 |
| 41·2 | 5·02 | 0·0161 | 0·02351 | 0·02341 |
| | | Mittel 0·0168 | | |

Tabelle 5.

$a = 9{\cdot}69$ Dms. $= 10{\cdot}4\,g$
$N = 0{\cdot}9849$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 10{\cdot}8°$ $K_{OH} = 0{\cdot}017$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{gef.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 8·0 | 8·34 | 0·0187 | 0·006653 | 0·006347 |
| 15·8 | 7·30 | 0·0174 | 0·01178 | 0·01164 |
| 23·5 | 6·32 | 0·0181 | 0·01661 | 0·01644 |
| 31·5 | 5·66 | 0·0170 | 0·01986 | 0·02069 |
| 38·3 | 4·97 | 0·0174 | 0·02326 | 0·02389 |
| | | Mittel 0·0177 | | |

Tabelle 6.

$a = 8{\cdot}05$ Dms $= 10\,g$
$N = 1{\cdot}001$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11{\cdot}6-11{\cdot}7°$ $K_{OH} = 0{\cdot}0248$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{gef.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3·9 | 7·20 | [0·0285] | 0·004258 | 0·003859 |
| 9·3 | 6·40 | 0·0246 | 0·008267 | 0·00859 |
| 15·9 | 5·28 | 0·0265 | 0·01388 | 0·01361 |
| 21·6 | 4·58 | 0·0260 | 0·01738 | 0·01732 |
| | | Mittel 0·0257 | | |

## Tabelle 7.

$a = 8{\cdot}75$ Dms. $= 10\,g$
$N = 1{\cdot}001$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11{\cdot}8°$ $K_{OH} = 0{\cdot}025$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{ges.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4·6 | 7·65 | [0·0291] | 0·005511 | 0·00493 |
| 11·5 | 6·37 | 0·0275 | 0·01192 | 0·01133 |
| 17·0 | 5·65 | 0·0256 | 0·01553 | 0·01571 |
| 23·8 | 4·70 | 0·0260 | 0·02029 | 0·02035 |
| | | Mittel 0·0264 | | |

Bei den Messungen, die in den Tabellen 4 bis 7 dargestellt sind, wurde eine etwa 1-norm. Natronlauge zu Beginn der Messung angewendet; die folgende Tabelle gibt eine Messung wieder, bei der die Natronlauge etwa $^1/_2$-normal war.

## Tabelle 8.

$a = 4{\cdot}92$ Dms. $= 10\,g$
$N = 0{\cdot}9849$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 10{\cdot}8°$ $K_{OH} = 0{\cdot}017$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{ges.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5·5 | 4·20 | [0·0287] | 0·003549 | 0·002414 |
| 13·4 | 3·74 | 0·0204 | 0·005816 | 0·00752 |
| 22·3 | 3·18 | 0·0195 | 0·008572 | 0·008334 |
| 32·2 | 2·68 | 0·0188 | 0·01104 | 0·01113 |
| 42·6 | 2·15 | 0·0194 | 0·01365 | 0·01361 |
| | | Mittel 0·0195 | | |

Die folgenden zwei Messungen sind mit einer $^1/_4$-norm. Natronlauge zu Beginn des Versuches ausgeführt. Indikator Phenolphtalein.

## Tabelle 9.

$a = 31{\cdot}30$ Dms. $= 10\,g$
$N = 0{\cdot}0580$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 10{\cdot}6°$ $K_{OH} = 0{\cdot}021$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{ges.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 6·5 | 26·50 | 0·0255 | 0·001393 | 0·001398 |
| 14·5 | 21·50 | 0·0258 | 0·002844 | 0·002875 |
| 20·7 | 17·50 | 0·0280 | 0·004002 | 0·003858 |
| 27·8 | 14·91 | 0·0266 | 0·004756 | 0·004845 |
| | | Mittel 0·0265 | | |

Tabelle 10.

$a = 35{\cdot}20$ Dms. $= 10\,g$
$N = 0{\cdot}0580$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 10{\cdot}6°$ $K_{OH} = 0{\cdot}020$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{ges.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 6·1 | 31·02 | 0·0207 | 0·001213 | 0·001389 |
| 16·1 | 23·85 | 0·0241 | 0·003294 | 0·003111 |
| 26·7 | 17·88 | 0·0253 | 0·005020 | 0·005005 |
| | | Mittel 0·0234 | | |

Aus den letzten zwei Tabellen 9 und 10 sieht man, daß hier $K_{OH}$ stärker von $K_{OH}$ abweicht als bei Messungen, wo die Lauge 1-normal war. Das ist natürlich zu erwarten, denn je verdünnter die Lauge, um so mehr wird die verseifende Wirkung des Wassers hervortreten.

Verwendet man eine 2-norm. Natronlauge, so wird die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit kleiner.

Tabelle 11.

$a = 16{\cdot}46$
$N = 1{\cdot}001$ Dms. $= 15\,g$
$\Theta = 11{\cdot}8$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 6·6 | 14·46 | 0·0196 |
| 13·4 | 12·50 | 0·0205 |
| 18·8 | 11·44 | 0·0193 |
| 23·9 | 10·10 | 0·0204 |
| | Mittel | 0·0199 |

## III.

## Verseifung des Dimethylsulfats durch Kalilauge.

Tabelle 12.

$a = 8{\cdot}72$ Dms. $= 10\,g$
$N = 0{\cdot}9849$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}00003800$
$\Theta = 11°$ $K_{OH} = 0{\cdot}030$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{ges.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 9·7 | 6·40 | 0·0318 | 0·01143 | 0·01116 |
| 16·7 | 5·25 | 0·0303 | 0·01710 | 0·01741 |
| 23·1 | 4·22 | 0·0313 | 0·02217 | 0·02209 |
| | | Mittel 0·0311 | | |

## Tabelle 13.

$a = 8{\cdot}79$ Dms. $= 10\,g$
$N = 0{\cdot}9849$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11°$ $K_{OH} = 0{\cdot}030$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{gef.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5·0 | 7·69 | [0·0267] | 0·005421 | 0·005795 |
| 10·6 | 6·37 | 0·0304 | 0·01192 | 0·01212 |
| 16·5 | 5·26 | 0·0310 | 0·01739 | 0·01739 |
| 20·2 | 4·70 | 0·0309 | 0·02016 | 0·02024 |
| | | Mittel 0·0308 | | |

## Tabelle 14.

$a = 8{\cdot}74$ Dms. $= 10\,g$
$N = 0{\cdot}9849$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11°$ $K_{OH} = 0{\cdot}030$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{gef.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4·2 | 7·70 | 0·0301 | 0·005125 | 0·00526 |
| 7·9 | 6·71 | 0·0334 | 0·01000 | 0·01274 |
| 12·6 | 5·96 | 0·0303 | 0·01370 | 0·01399 |
| 17·9 | 4·95 | 0·0317 | 0·01868 | 0·01750 |
| 21·5 | 4·33 | 0·0326 | 0·02173 | 0·02017 |
| | | Mittel 0·0316 | | |

In den Messungen zu den folgenden Tabellen wurde mit Oxalsäure und Lackmus als Indikator titriert.

## Tabelle 15.

$a = 7{\cdot}23$
$N = 0{\cdot}988$
$\Theta = 9{\cdot}3°$
Dms. $= 12\,g$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 7·3 | 6·00 | 0·0255 |
| 15·9 | 4·85 | 0·0250 |
| 25·0 | 3·85 | 0·0251 |
| 34·2 | 2·95 | 0·0261 |
| | | Mittel 0·0253 |

## Tabelle 16.

$a = 6{\cdot}11$
$N = 0{\cdot}988$
$\Theta = 9{\cdot}9°$
Dms. $= 12\,g$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 10·0 | 4·68 | 0·026 |
| 19·4 | 3·77 | 0·025 |
| 29·6 | 2·85 | 0·026 |
| 37·5 | 2·42 | 0·025 |
| | | Mittel 0·0252 |

Setzte man derselben Kalilauge eine bestimmte Menge Phenol zu, das während der Messung methyliert wird, so wird die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit kleiner. Die Ursache dürfte nur die sein, daß die Sättigungskonzentration des gelösten Dimethylsulfats kleiner wird.

Tabelle 17.

Kalilauge und Phenol.

Normalität des gelösten Phenols $= 0{\cdot}55$.
$a = 7{\cdot}52$
$N = 0{\cdot}988$
$\Theta = 9{\cdot}6°$
Dms. $= 12\,g$

| $t$ | $a-x$ | $k'_{OH}$ |
|---|---|---|
| 8·0 | 6·3 | 0·022 |
| 15·5 | 5·36 | 0·022 |
| 25·0 | 4·50 | 0·020 |
| 31·2 | 3·95 | 0·019 |
| | Mittel | 0·0207 |

Tabelle 18.

Kalilauge und Phenol.

Normalität des gelösten Phenols $= 0{\cdot}55$.
$a = 6{\cdot}84$
$N = 0{\cdot}988$
$\Theta = 9{\cdot}6$
Dms. $= 12\,g$

| $t$ | $a-x$ | $k'_{OH}$ |
|---|---|---|
| 7·0 | 5·99 | 0·019 |
| 15·0 | 4·91 | 0·022 |
| 23·9 | 4·30 | 0·019 |
| 31·9 | 3·76 | 0·019 |
| 38·9 | 3·47 | 0·019 |
| | Mittel | 0·0196 |

## IV.

### Verseifung des Dimethylsulfats durch Kalilauge und Natronlauge bei 0°.

Aus den bisherigen Messungen ist der Unterschied in der Konstante zwischen Natron- und Kalilauge bei einer Temperatur von 11° deutlich. Wie die folgenden Tabellen zeigen, ist bei 0° der Unterschied größer.

## Tabelle 19.

### Natronlauge.

$a = 7{\cdot}85$
$N = 0{\cdot}988$
$\Theta = 0°$
Dms. $= 12\,g$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 13·2 | 7·35 | 0·0049 |
| 25·5 | 6·88 | 0·0051 |
| 36·6 | 6·31 | 0·0059 |
| 41·5 | 5·92 | 0·0059 |
| 59·2 | 5·56 | 0·0058 |
| 74·5 | 5·04 | 0·0059 |
| 89·8 | 4·65 | 0·0058 |
| 105·3 | 4·12 | 0·0061 |
| | | Mittel 0·00567 |

## Tabelle 20.

### Natronlauge.

$a = 7{\cdot}59$
$N = 0{\cdot}988$
$\Theta = 0°$
Dms. $= 12\,g$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 12·0 | 7·14 | 0·0050 |
| 22·5 | 6·74 | 0·0053 |
| 34·9 | 6·14 | 0·0061 |
| 46·1 | 5·97 | 0·0052 |
| 61·0 | 5·51 | 0·0052 |
| 78·9 | 4·77 | 0·0059 |
| | | Mittel 0·00561 |

## Tabelle 21.

### Natronlauge.

$a = 6{\cdot}91$
$N = 0{\cdot}988$
$\Theta = 0°$
Dms. $= 12\,g$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 11·9 | 6·51 | 0·0050 |
| 24·2 | 5·99 | 0·0059 |
| 47·0 | 5·35 | 0·0054 |
| 58·5 | 4·85 | 0·0060 |
| | | Mittel 0·00557 |

## Tabelle 22.

### Kalilauge.

$a = 5{\cdot}95$
$N = 0{\cdot}988$
$\Theta = 0°$
Dms. $= 12\,g$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 11·3 | 5·25 | 0·010 |
| 43·9 | 3·55 | 0·011 |
| 61·5 | 3·10 | 0·010 |
| 73·8 | 2·70 | 0·010 |
| 91·0 | 2·25 | 0·010 |
| 108·8 | 1·15 | 0·011 |
| 124·0 | 1·30 | 0·012 |
| | | Mittel 0·0105 |

Tabelle 23.

Kalilauge.

$a = 8{\cdot}20$
$N = 0{\cdot}988$
$\Theta = 0°$
Dms. $= 12\,g$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 17·0 | 6·98 | 0·0094 |
| 29·6 | 6·10 | 0·0100 |
| 46·0 | 5·25 | 0·0096 |
| 61·0 | 4·60 | 0·0095 |
| 74·2 | 4·20 | 0·0090 |
| 89·2 | 3·45 | 0·0097 |
| 107·7 | 2·75 | 0·0104 |
| | Mittel | 0·00965 |

Tabelle 24.

Kalilauge.

$a = 9{\cdot}05$
$N = 0{\cdot}988$
$\Theta = 0°$
Dms. $= 12\,g$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 38·8 | 6·25 | 0·0095 |
| 57·7 | 5·20 | 0·0095 |
| 79·9 | 4·39 | 0·0090 |
| 99·0 | 3·65 | 0·0091 |
| 123·2 | 2·77 | 0·0095 |
| 154·4 | 1·90 | 0·0101 |
| | Mittel | 0·00930 |

Während also bei 11° die Konstanten der Kalilauge um etwa 23% von der Konstanten der Natronlauge höher ist, beträgt der Unterschied bei 0° etwa 74%.

## V.

## Der Einfluß der Neutralsalze KCl und NaCl bei der Verseifung des Dimethylsulfats durch Kali- und Natronlauge.

### 1. Natronlauge.

Zu der gleichen Natronlauge, die zu den Messungen für Tabelle 6 und 7 gedient hat, wurde zu 100 $cm^3$ 5·0 $g$ KCl hinzugegeben; die Konstante ändert sich kaum.

Tabelle 25.

5·0 $g$ KCl.

$a = 8{\cdot}47$
$N = 1{\cdot}001$
$\Theta = 11{\cdot}5°$
Dms. $= 10\,g$
$K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$K_{OH} = 0{\cdot}0233$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{ges.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5·9 | 7·38 | 0·0233 | 0·005461 | 0·005667 |
| 11·0 | 6·55 | 0·0245 | 0·009619 | 0·009966 |
| 16·6 | 5·63 | 0·0245 | 0·01423 | 0·01413 |
| 22·1 | 4·84 | 0·0252 | 0·01818 | 0·01774 |
| | Mittel | 0·0244 | | |

## Tabelle 26.

5·0 *g* KCl.

$a = 8{\cdot}33$ Dms. = 10 *g*
$N = 1{\cdot}001$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11{\cdot}2°$ $K_{OH} = 0{\cdot}023$

| *t* | *a*−*x* | $k_{OH}$ | $x_{gef.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4·5 | 7·51 | 0·0230 | 0·004108 | 0·004266 |
| 11·1 | 6·39 | 0·0238 | 0·009720 | 0·009765 |
| 22·8 | 4·65 | 0·0255 | 0·01844 | 0·01770 |
| | | Mittel 0·0241 | | |

Gibt man zu derselben Natronlauge (100 *cm*³) die äquivalente Menge Natriumchlorid, d. i. 3·9 *g*, so wird die Konstante merklich kleiner.

## Tabelle 27.

3·9 *g* NaCl.

$a = 8{\cdot}52$ Dms. = 10 *g*
$N = 1{\cdot}001$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11{\cdot}4°$ $K_{OH} = 0{\cdot}020$

| *t* | *a*−*x* | $k_{OH}$ | $x_{gef.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5·8 | 7·47 | 0·0226 | 0·005261 | 0·004883 |
| 11·1 | 6·75 | 0·0209 | 0·008868 | 0·008875 |
| 17·6 | 5·88 | 0·0210 | 0·001323 | 0·01322 |
| 24·5 | 5·03 | 0·0210 | 0·001748 | 0·01727 |
| | | Mittel 0·0213 | | |

## Tabelle 28.

3·9 *g* NaCl.

$a = 8{\cdot}50$ Dms. = 10 *g*
$N = 1{\cdot}001$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11{\cdot}6°$ $K_{OH} = 0{\cdot}0205$

| *t* | *a*−*x* | $k_{OH}$ | $x_{gef.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5·6 | 7·48 | 0·0228 | 0·005110 | 0·004813 |
| 12·0 | 6·65 | 0·0204 | 0·009269 | 0·009679 |
| 24·3 | 4·96 | 0·0221 | 0·01773 | 0·01740 |
| | | Mittel 0·0218 | | |

Eine Auflösung von 10·0 *g* KCl zu derselben Natriumhydroxdlösung in 100 $cm^3$ bewirkt eine geringe Erhöhung der Konstante:

Tabelle 29.

10·0 *g* KCl.

$a = 8{\cdot}35$ Dms. = 10 *g*
$N = 1{\cdot}001$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11{\cdot}7°$ $K_{OH} = 0{\cdot}025$

| *t* | *a*−*x* | $k_{OH}$ | $x_{ges.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5·4 | 7·18 | 0·0279 | 0·005862 | 0·005475 |
| 11·6 | 6·12 | 0·0267 | 0·01117 | 0·01090 |
| 19·3 | 5·03 | 0·0262 | 0·01663 | 0·01659 |
| 24·7 | 4·30 | 0·0268 | 0·02029 | 0·01997 |
| | | Mittel 0·0269 | | |

Tabelle 30.

10·0 *g* KCl.

$a = 8{\cdot}43$ Dms. = 10 *g*
$N = 1{\cdot}001$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11{\cdot}4°$ $K_{OH} = 0{\cdot}0253$

| *t* | *a*−*x* | $k_{OH}$ | $x_{ges.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4·6 | 7·36 | [0·0294] | 0·005361 | 0·004811 |
| 10·0 | 6·51 | 0·0258 | 0·009619 | 0·009762 |
| 16·4 | 5·44 | 0·0266 | 0·01498 | 0·01483 |
| 22·3 | 4·60 | 0·0271 | 0·01919 | 0·01883 |
| | | Mittel 0·0265 | | |

Ein Zusatz einer den 10·0 *g* KCl äquivalenten Gewichtsmenge Natriumchlorid ruft schon eine sehr starke Verkleinerung der Konstante hervor:

Tabelle 31.

7·8 *g* NaCl.

$a = 8{\cdot}46$ Dms. = 10 *g*
$N = 1{\cdot}001$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11{\cdot}4°$ $K_{OH} = 0{\cdot}017$

| *t* | *a*−*x* | $k_{OH}$ | $x_{ges.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 6·1 | 7·76 | [0·0141] | 0·003507 | 0·004299 |
| 13·5 | 6·71 | 0·0171 | 0·008767 | 0·009207 |
| 21·9 | 5·79 | 0·0172 | 0·01337 | 0·01386 |
| 30·6 | 4·80 | 0·0184 | 0·01833 | 0·01808 |
| | | Mittel 0·0176 | | |

### 2. Kalilauge.

Wird die gleiche Kaliumhydroxydlösung genommen, die zu den Messungen in den Tabellen 12 bis 14 gedient hat, und gibt hier zu 100 $cm^3$ Lösung 10 $g$ KCl dazu, so bemerkt man, daß die Konstante sich stark erniedrigt.

Tabelle 32.

10·0 $g$ KCl.

$a = 8{\cdot}46$ Dms. $= 10\,g$
$N = 0{\cdot}9849$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$
$\Theta = 11{\cdot}0°$ $K_{OH} = 0{\cdot}024$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{gef.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4·3 | 7·60 | 0·0249 | 0·004238 | 0·004243 |
| 10·7 | 6·50 | 0·0246 | 0·009660 | 0·009803 |
| 16·5 | 5·65 | 0·0244 | 0·01417 | 0·01416 |
| | | Mittel 0·0246 | | |

Ein weiterer Zusatz von Kaliumchlorid ändert die Konstante nicht mehr erheblich:

Tabelle 33.

20 $g$ KCl.

$a = 8{\cdot}18$ Dms. $= 10\,g$
$N = 0{\cdot}9849$
$\Theta = 11{\cdot}0°$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ |
|---|---|---|
| 5·4 | 7·24 | 0·0225 |
| 10·2 | 6·45 | 0·0232 |
| 22·2 | 4·62 | 0·0257 |
| 37·2 | 4·15 | 0·0249 |
| | Mittel | 0·0240 |

Ein Zusatz von 10 $g$ NaCl bewirkt ein sehr starkes Zurückgehen der Konstante:

Tabelle 34.

10·0 *g* NaCl.

$a = 8{\cdot}87$ Dms. $= 10\,g$

$N = 0{\cdot}9849$ $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$

$\Theta = 11{\cdot}0°$ $K_{OH} = 0{\cdot}018$

| $t$ | $a-x$ | $k_{OH}$ | $x_{gef.}$ | $x_{ber.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4·0 | 8·10 | 0·0188 | 0·003795 | 0·003792 |
| 10·7 | 7·32 | 0·0179 | 0·007639 | 0·008024 |
| 16·9 | 6·47 | 0·0186 | 0·01182 | 0·01200 |
| 24·6 | 5·50 | 0·0194 | 0·01661 | 0·01639 |
| 30·6 | 5·07 | 0·0182 | 0·01873 | 0·01770 |
| | | Mittel 0·0186 | | |

## VI.

### Verseifung von Dimethylsulfat durch Wasser.

Das Dimethylsulfat wurde in die bestimmte Menge Wasser eingetragen und mit der schon beschriebenen Rührvorrichtung zu einer milchigen Emulsion gebracht. Wie bei der Verseifung durch Laugen wurden in bestimmten Zeitintervallen je 10 $cm^3$ herausgenommen, in etwa 10 $cm^3$ Wasser fließen gelassen und das Reaktionsgemisch rasch nach Zusatz von Phenolphtalein mit kohlensäurefreier Natronlauge in kohlendioxydfreiem Luftstrom titriert; wenn die Rötung einige Sekunden beständig blieb, wurde die Zeit abgelesen und als Ende der Reaktionsdauer angesehen. Diese wurde, wie in dieser Arbeit überhaupt, von der ersten Messung an gerechnet und die zur Zeit $t = 0$ also gefundene Säuremenge als $x_0$ in die schon angegebene Gleichung eingesetzt. Es bedeutet $x$ Kubikzentimeter Natronlauge von $N = 0{\cdot}0613$.

Tabelle 35.

4 *g* Dimethylsulfat in 100 $cm^3$ Wasser.

$\Theta = 11{\cdot}0°$

| $t$ | $x$ | $\frac{x-x_0}{t}$ |
|---|---|---|
| 0 | 1·32 | — |
| 22·9 | 2·66 | 0·0558 |
| 43·0 | 3·71 | 0·0555 |
| 69·3 | 5·28 | 0·0571 |
| 100·2 | 7·00 | 0·0566 |
| 120·0 | 8·24 | 0·0576 |
| | Mittel | 0·0565 |

$$K_{H_2O} = 0{\cdot}0565\,\frac{0{\cdot}0613}{100} = 0{\cdot}00003334$$

Tabelle 36.

6 *g* Dimethylsulfat in 150 *cm*³ Wasser.

$\Theta = 11{\cdot}0°$

| $t$ | $x$ | $\frac{x-x_0}{t}$ |
|---|---|---|
| 0 | 0·90 | — |
| 25·0 | 2·33 | 0·0572 |
| 50 | 4·03 | 0·0614 |
| 76 | 5·48 | 0·0598 |
| 101 | 6·95 | 0·0596 |
| 128 | 8·40 | 0·0582 |
| | | Mittel 0·0592 |

$K_{H_2O} = 0{\cdot}00003629$

Tabelle 37.

10 *g* Dimethylsulfat in 150 *cm*³ Wasser.

$\Theta = 11{\cdot}6°$

| $t$ | $x$ | $\frac{x-x_0}{t}$ |
|---|---|---|
| 0 | 1·44 | — |
| 29·4 | 3·37 | 0·0656 |
| 49·9 | 4·58 | 0·0615 |
| 70 | 5·77 | 0·0615 |
| 91 | 7·20 | 0·0629 |
| 112 | 8·39 | 0·0620 |
| 132 | 9·59 | 0·0614 |
| 153 | 10·85 | 0·0614 |
| 173 | 12·10 | 0·0010 |
| | | Mittel 0·0621 |

$K_{H_2O} = 0{\cdot}00003806$

Der in Tabelle 37 gefundene Wert von $K_{H_2O} = 0{\cdot}0000380$ wurde den Rechnungen nach Formel (III) zugrunde gelegt.

Tabelle 38.

10 *g* Dimethylsulfat in 150 *cm*³ Wasser.

$\Theta = 11{\cdot}3°$

| $t$ | $x$ | $\frac{x-x_0}{t}$ |
|---|---|---|
| 0 | 1·79 | — |
| 22·1 | 3·04 | [0·0567] |
| 43·6 | 4·25 | [0·0564] |
| 64·0 | 5·60 | 0·0594 |
| 85·9 | 6·89 | 0·0594 |
| 106 | 8·20 | 0·0605 |
| 127 | 9·55 | 0·0609 |
| 148 | 10·80 | 0·0608 |
| | | Mittel 0·0602 |

$K_{H_2O} = 0{\cdot}00003690$

## VII.

## Verhalten des Dimethylsulfats gegen wässerige Lösungen von NaCl und KCl.

Verfahren und Abkürzungen die gleichen wie bei VI.

### Tabelle 39.

100 $cm^3$ Wasser enthalten 5·0 $g$ KCl.

6 $g$ Dimethylsulfat in 100 $cm^3$.

$\Theta = 11{\cdot}5°$

| $t$ | $x$ | $\frac{x-x_0}{t}$ |
|---|---|---|
| 0 | 1·27 | — |
| 20·3 | 2·55 | 0·0631 |
| 39·5 | 3·74 | 0·0625 |
| 60 | 5·0 | 0·0617 |
| 80 | 6·30 | 0·0621 |
| 101 | 7·50 | 0·0612 |
| | | Mittel 0·0621 |

### Tabelle 40.

100 $cm^3$ Wasser enthalten 10·0 $g$ KCl; Dichte 1·0607 (24·0°).

6 $g$ Dimethylsulfat in 100 $cm^3$.

$\Theta = 11{\cdot}5°$

| $t$ | $x$ | $\frac{x-x_0}{t}$ |
|---|---|---|
| 0 | 1·15 | — |
| 21·6 | 2·43 | 0·0592 |
| 41 | 3·58 | 0·0592 |
| 62 | 4·90 | 0·0606 |
| 83 | 6·07 | 0·0596 |
| 103 | 7·26 | 0·0599 |
| | | Mittel 0·0597 |

### Tabelle 41.

100 $cm^3$ Wasser enthalten 5·25 $g$ NaCl.

6 $g$ Dimethylsulfat.

$\Theta = 11{\cdot}8°$

| $t$ | $x$ | $\frac{x-x_0}{t}$ |
|---|---|---|
| 0 | 1·02 | — |
| 21·2 | 2·13 | 0·0524 |
| 44 | 3·40 | 0·0541 |
| 67 | 4·63 | 0·0536 |
| 92 | 5·96 | 0·0538 |
| 118 | 7·44 | 0·0543 |
| | | Mittel 0·0536 |

### Tabelle 42.

100 $cm^3$ Wasser enthalten 10·5 $g$ NaCl. Dichte 1·0705 (23·2°).

6 $g$ Dimethylsulfat in 100 $cm^3$.

$\Theta = 11{\cdot}8°$

| $t$ | $x$ | $\frac{x-x_0}{t}$ |
|---|---|---|
| 0 | 0·89 | — |
| 22·6 | 1·85 | 0·0424 |
| 48 | 3·05 | 0·0451 |
| 73 | 4·18 | 0·0450 |
| 102 | 5·35 | 0·0437 |
| 128 | 6·50 | 0·0437 |
| | | Mittel 0·0436 |

## Zusammenfassung.

1. Es wird Mitteilung davon gemacht, daß es nicht gleichgültig ist, ob bei der Methylierung in wässerig-alkalischer Lösung von Phenolen mit Dimethylsulfat Kalilauge oder Natronlauge genommen wird; im ersten Falle ist die Ausbeute bedeutend kleiner als im zweiten.

2. Es wird gezeigt, daß die Verseifung des Dimethylsulfats im heterogenen System Dimethylsulfat — wässerig-alkalische Lösung und Dimethylsulfat — Wasser als im homogenen System verlaufend darzustellen ist, wobei die Konzentration des gelösten Dimethylsulfats konstant zu setzen ist.

3. In diesem Sinne wird die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch Natron- oder Kalilauge bei 0° und 11° gemessen. Die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit durch Kalilauge ist größer als die durch Natronlauge. Es beträgt der Unterschied bei 0° 74%, bei 11° 23%.

4. Die Ursache des Unterschiedes in der verseifenden Wirkung der beiden Alkalien gegenüber Dimethylsulfat ist dadurch zu erklären, daß wahrscheinlich den undissoziierten Basenmolekülen eine besondere katalytische Eigenschaft zukommt, derart, daß sie die Verseifbarkeit des Dimethylsulfats durch Hydroxylionen, beziehungsweise durch das Wasser ($H^{\cdot}$ und $OH'$) beeinflussen. Der Unterschied in der Methylierungsfähigkeit des Dimethylsulfats in Kalilauge, beziehungsweise Natronlauge wird darauf zurückgeführt, daß das undissoziierte Kaliumhydroxyd, beziehungsweise Kaliumsalz die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch die Hydroxylionen besonders stark katalytisch beschleunigt, so daß die Reaktion des Dimethylsulfats mit dem Phenolat sehr stark zurückgedrängt wird.

5. Das Dimethylsulfat gehört, wegen seiner besonderen Eigenschaft, der leichten Verseifbarkeit durch Wasser, deren Unabhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration (Kremann) physikalisch in die Reihe der von Wegscheider an dieser Eigenschaft erkannten Gruppe der Sulfonsäureester.

6. Es wird eine Gleichung abgeleitet, die den Verlauf der Reaktion im heterogenen System Dymethylsulfat—wässerige Alkalilauge unter Berücksichtigung der Wasserverseifung gut wiedergibt.

REGISTER

# REGISTER

REGISTER

# Autorenregister


## A.

**Andreasch** R.: Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte. (XIII. Mitteilung.) 121—139.

— Über eine neue Synthese der sogenanten Senfölessigsäure und des Phenylsenfölglykolids. 203—209.

## B.

**Baar** A.: Siehe Pollak J. und Baar A.

**Bamberger** M. und **Klimburg** H. v.: Zur Kenntnis der Überwallungsharze. (IX. Abhandlung.) 457—477.

**Breymesser** H.: Siehe Kremann R. und Breymesser H.

**Burgstaller** A.: Siehe Rothmund V. und Burgstaller A.

## E.

**Eckert** A.: Über den Verlauf der Kalischmelze ungesättigter hoher Fettsäuren. 1—10.

— und **Loria** S.: Über zwei neue Basen aus dem Steinkohlenteer 225—247.

— A. und **Pollak** R.: Über Reduktionen mittels Aluminiumpulver in konzentriert schwefelsaurer Lösung. 11—17.

**Emich** F.: Über Siedepunktsbestimmung im Kapillarröhrchen. 219—223.

## F.

**Fuchs** W.: Über die Substitutionsprodukte der Aminophenole und ihrer Derivate. 331—341.

## G.

**Gruber** J.: Siehe Skrabal A. und Gruber J.

## H.

**Hemmelmayr** F. v.: Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktion zwischen mehrwertigen Phenolen und Alkalibikarbonaten. 77—89.

**Hofmann** A.: Siehe Meyer H. und Hofmann A.

## K.

**Kailan** A.: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, Nr. 101: Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 10. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform. 537—552.

**Kirpal** A. und **Reimann** K.: Über die Veresterung der $\alpha, \gamma$-Lutidintricarbonsäure. 249—265.

**Klein** H.: Siehe Kremann R. und Klein H.

**Klemenc** A.: Über die Methylierung mit Dimethylsulfat, seine Verseifung durch wässerig-alkalische Lösung und Wasser im heterogenen System und einen Fall von Kaliumkatalyse. 553—580.

**Klimburg** H. v.: Siehe Bamberger M. und Klimburg H. v.

**Kremann** R.: Über das »weinschwefelsaure Weinöl«. Eine kinetische Studie. 53—62.

— und **Breymesser** H.: Zur Theorie der elektrochemischen Darstellung von Plumbichlorid. (Mit 2 Textfiguren.) 113—120.

— — Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung. VIII. Mitteilung. Über die bei gewöhnlicher Temperatur unter höheren Wasserstoffdrucken erhaltenen kathodischen Abscheidungen von Eisen und Eisen-Nickellegierungen. (Mit 2 Tafeln und 3 Textfiguren.) 359—384.

— und **Klein** H.: Zur Kinetik der Furfurolbildung aus Pentosen (Arabinose). (Mit 2 Textfiguren.) 63—75.

— und **Petritschek** R.: Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. X. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte von *p*-Toluidin, beziehungsweise Harnstoff und Nitroderivaten des Benzols. (Mit 4 Textfiguren.) 385—404.

— — Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XI. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Phenol, beziehungsweise den drei isomeren Nitrophenolen einerseits, den drei isomeren Phenylendiaminen andrerseits. (Mit 12 Textfiguren.) 405—444.

— und **Wenzing** M.: Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden. (I. Mitteilung.) Die Untersuchung der Reaktion $(C_6H_5 . CO)_2O + C_6H_5CONH_2 \rightarrow 2\ C_6H_5COOH + C_6H_5CN$ vermittels phasentheoretischer Methoden. 445—456.

**Kremann** R. und **Wenzing** M.: Das ternäre System Phenol—Acetamid—Äthylalkohol und das binäre System Phenol—Benzamid. Mit einem Beitrag zur Theorie des »Umkrystallisierens«. (Mit 7 Textfiguren.) 479—500.

— **Schadinger** R. und **Kropsch** R.: Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische Untersuchung. VII. Mitteilung. Versuche zur Darstellung kathodischer funkender Abscheidungen aus glycerinhaltigen Eisensalzlösungen bei Zusatz anderer Salze, besonders von Cerochlorid. 91—111.

**Kropsch** R.: Siehe Kremann R., Schadinger R. und Kropsch R.

## L.

**Loria** S.: Siehe Eckert A. und Loria S.

## M.

**Meyer** H. und **Hofmann** A.: Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe. (II. Mitteilung.) 141—157.

— — Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe. (III. Mitteilung.) 343—358.

**Mrazek** D.: Über das Verhalten der Alkalisalze der Polyoxybenzoesäuren bei höherer Temperatur. 211—218.

## P.

**Petritschek** R.: Siehe Kremann R. und Petritschek R.

**Pollak** J. und **Baar** A.: Über die Verseifung von Dimethyl- und Diäthylsulfat durch Natriummethylat, beziehungsweise -äthylat. 501—523.

— R.: Siehe Eckert A. und Pollak R.

## R.

**Reimann** K.: Siehe Kirpal A. und Reimann K.

**Rothmund** V. und **Burgstaller** A.: Die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd. (Mit 1 Textfigur.) 295—303.

## S.

**Schadinger** R.: Siehe Kremann R., Schadinger R. und Kropsch R.

**Skrabal** A.: Das Schmelzdiagramm des Systems Dimethyloxalat—Wasser. (Mit 1 Textfigur.) 25—28.

**Skrabal** A.: Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 2. Die Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters. 29—52.

— Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 3. Die Verseifung des Oxalsäuremethylesters in Jodid-Jodallösung. 159—189.

— Zur Kinetik der alkalischen Verseifung der Kohlensäureester. 305—318.

**Skrabal** A. und **Gruber** J.: Über einige Alkalidoppelfluoride vierwertiger Elemente. 19—24.

— und Sperk A.: Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Ameisensäureester. 191—201.

**Sperk** A.: Siehe Skrabal A. und Sperk A.

## W.

**Wahl** S.: *Bz*-Oxy-Indolinone. 525—535.

**Wenzel** F.: Die Valenzen des Stickstoffes. 267—293.

**Wenzing** M.: Siehe Kremann R. und Wenzing M.

## Z.

**Zellner** J.: Zur Chemie der höheren Pilze. (XII. Mitteilung.) Über *Lenzites sepiaria* Sw., *Panus stypticus* Bull. und *Exidia auricula Judae* Fr. 319—330.

# Sachregister

## A.

**Abscheidung,** kathodische, von Eisen, siehe Eisen.

**Acetamid-Phenol-Äthylalkohol:** Ternäres System. R. Kremann u. M. Wenzing. 487 u. f.

**Acetyl-,** siehe **Azetyl-.**

**Äthyläther des Dibrom-2, 6-azetyl-amino-4-phenols:** Darstellg., Eig., Zus., W. Fuchs. 340.

**Äthylalkohol, absoluter:** Verseifung von Dimethylsulfat sowie von Diäthylsulfat durch denselben. J. Pollak u. A. Baar. 511 u. f.

**Äthylalkohol-Phenol-Azetamid:** Ternäres System. R. Kremann u. M. Wenzing. 487 u. f.

**Äthylester der Kohlensäure** siehe unter Diäthylkarbonat sowie unter Kohlensäureester.

**Äthylformiat:** alkalische Verseifung desselben in wässeriger Lösung mit Hilfe des Jodid-Jodatpuffers. A. Skrabal u. A. Sperk. 192 u. f.

**α-Amido-2, 4-Dimethylpyridin-dicarbonsäure:** Darst. aus dem 2, 4-Dimethylpyridintricarbonsäure-α-Amid. Eig., Zus., Überführung in α-Oxy-2, 4-Dimethylpyridindicarbonsäure. A. Kirpal u. K. Reimann. 254 u. 255.

***p*-Aminobenzaldehyd:** Kondensation mit Phenylrhodanin zum β-*p*-Aminobenzal-ν-phenylrhodanin. R. Andreasch. 121 u. 122.

***p*-Aminobenzaldehyd:** Kondensation mit Phenylsenfölglykolid zum β-*p*-Aminobenzal-ν-phenylsenfölglykolid. R. Andreasch. 122 u. 123.

**β-*p*-Aminobenzal-ν-phenylrhodanin:** Darst. aus *p*-Aminobenzaldehyd und Phenylchodanin. Eig., Zus. R. Andreasch. 121 u. 122.

**β-*p*-Aminobenzal-ν-phenylsenfölglykolid:** Darst. aus *p*-Aminobenzaldehyd und Phenylsenfölglykolid. R. Andreasch. 122 u. 123.

***o*-Aminophenol:** Verhalten desselben zu Brom. W. Fuchs. 341.

***p*-Aminophenol:** Überführung durch Bromierung in das 3, 5-Dibrom-4-aminophenol, welches bei der Äthylierung das Dibrom 3, 5-amino-4-phenetol liefert. W. Fuchs. 337 f.

**Ammoniumsalz der Dioxynaphtalindicarbonsäure:** Darst., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 85 u. 86.

**Anhydroprodukt aus Pinoresinol:** Darst., Eig., Zus., Azetylierung. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 473 u. f.

**Anilin:** Zusatz desselben bei der Überführung von Resorcin durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat in α-Resodicarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 87 u. 88.

**Anthracen:** Entstehung desselben aus *o*-Bromtoluol durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 150 u. 151.

**Anthrachinon:** Reduzierende Azetylierung zum Diacetylanthrahydrochinon in konzentriert schwefelsaurer Lösung. Reduzierende Benzoylierung auf dem gleichen Wege. A. Ecker u. R. Pollak. 13.

**Anthrachinonsulfosäuren:** Reduzierende Azetylierung und reduzierende Benzoylierung zu Sulfosäuren des Anthrahydrochinons in konzentriert-schwefelsaurer Lösung. A. Eckert u. R. Pollak. 14 u. 15.

**Azelainsäure:** Entstehung derselben neben Pelargonsäure bei der Kalischmelze der Dioxystearinsäure. Zus. A. Eckert 5 u. 6.

— Entstehung derselben neben Kapronsäure und Essigsäure bei der Natronschmelze der Sativinsäure. Zus. A. Eckert. 8.

— Entstehung derselben neben Essigsäure und Propionsäure bei der Kalischmelze der Liuusinsäure. A. Eckert. 9.

***p*-Azetylaminophenol:** Darstellg., Eig., Zus., Überführung durch Bromierung in das 2, 6-Dibromazetylamino-4-phenol. W. Fuchs. 338 u. f.

**Azetylprodukt** des *B*-3-Methoxyl-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinons: Darst., Eig., Zus. E. Wahl. 529.

## B.

**Baryumsalz der Brenzkatechindicarbonsäure:** Darst., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 82.

**Baryumsalz der Dioxynaphtalindicarbonsäure:** Darst., Eig., Zus., F. v. Hemmelmayr. 85.

**Baryumsalz der Dioxynaphtalinmonocarbonsäure:** Darst., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 87.

**Bariumsalz der *p*-Orsellinsäure:** Dargestellt zur Identifizierung der Säure. Zus. F. v. Hemmelmayr. 83 u. 84.

**Benzaldehyd:** Kondensation mit Phenylthiohydantoin zum β-Benzal-ν-phenylisothiohydantoin. R. Andreasch. 124 u. 125.

— Kondensation mit Phenylsenfölglykolid zum β-Benzal-ν-phenylsenfölglykolid. R. Andreasch. 125 u. 126.

— Entstehung aus Benzoesäure durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 351 u. 352.

**β-Benzal-ν-phenylisothiohydantoin:** Darst. aus Benzaldehyd und Phenylthiohydantoin. Eig., Zus. R. Andreasch. 124 u. 125.

**β-Benzal-ν-phenylsenfölglykolid:** Darst. aus Phenylsenfölglykolid und Benzaldehyd. Eig., Zus., R. Andreasch. 125 u. 126.

**Benzamid:** Bildung von Benzonitril aus Benzamid durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid, siehe unter Benzonitril.

**Benzamid-Phenol:** Binäres System. R. Kremann u. M. Wenzing. 498 u. f.

**Benzoesäure:** Entstehung von Benzaldehyd, Diphenyl, Benzol und Diphenyl-*p*-carbonsäure aus derselben durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. Hofmann. 351 u. 352.

**Benzoesäureanhydrid:** Einwirkung desselben auf Benzamid unter Bildung von Benzonitril siehe unter Benzonitril.

**Benzoesäuremethylester:** Verhalten desselben beim hohen Erhitzen. Entstehung von Trioxymethylen, Benzol, Diphenyl-*p*-carbonsäuremethylester, Diphenyl-*m*-carbonsäuremethylester, Diphenyl hiebei. H. Meyer u. A. Hofmann. 352—356.

**Benzol:** Entstehung aus Benzoesäure durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 351 u. 352.

— Entstehung desselben aus Benzoesäuremethylester durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 354.

**Benzonitril:** Entstehung desselben aus Phtalimid durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 349 u. 350.

**Benzonitrilbildung** aus Benzamid und Benzoesäureanhydrid. Erkennung als Reaktion zweiter Ordnung. R. Kremann u. M. Wenzing. 449 u. f.

**Benzophenon:** Reduktion zum β-Pinakolin in konzentriert-schwefelsaurer Lösung. A. Eckert u. R. Pollak. 15.

**Benzoylbenzoesäure:** Reduktion in konzentriert schwefelsaurer Lösung zum Lakton der Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure. A. Eckert u. R. Pollak. 16.

**Benzoylprodukt des B-3-Methoxy-Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinons:** Darst., Eig., Zus. G. Wahl. 530.

**Benzylchlorid:** Verhalten bei der Überhitzungsreaktion, Entstehung von Stilben, Toluol und Dibenzyl hiebei. H. Meyer u. A. Hofmann. 157.

**Bikarbonate, trockene:** Einwirkung derselben auf mehrwertige Phenole bei höherer Temperatur bei gewöhnlichem Druck sowie bei höherem Druck. F. v. Hemmelmayr. 81 u. f.

**Brassylsäure:** Entstehung derselben bei der Kalischmelze der Dioxybehensäure. Zus. A. Eckert. 6.

**Brenzkatechin:** Einwirkung von Kaliumbikarbonat bei gewöhnlichem Druck. F. v. Hemmelmayr. 81.

— Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat bei erhöhtem Druck in Brenzkatechindicarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 82.

— Entstehung desselben dem Kaliumsalz der Protokatechusäure neben Brenzkatechindicarbonsäure beim Erhitzen. D. Mrazek. 216 u. 217.

— Entstehung desselben bei der Kalischmelze des Zirbenharzes. Zus. M. Bamberger u. H. v. Klimberg. 465 u. 466.

**Brenzkatechindicarbonsäure:** Entstehung derselben aus Brenzkatechin und Kaliumbikarbonat bei erhöhtem Druck. Darst., Eig. u. Zus. ihres Baryumsalzes. F. v. Hemmelmayr. 82.

— Entstehung derselben neben Brenzkatechin aus dem Kaliumsalz der Protokatechusäure beim Erhitzen. D. Mrazek. 216 u. 217.

**Brombenzol:** Erhitzung desselben auf hohe Temperaturen in Gegenwart von Quecksilber als Katalysator, Entstehung von Benzol hiebei neben *p*-Bromdiphenyl. H. Meyer u. A. Hofmann. 145 u. 146.

***p*-Bromdiphenyl:** Entstehung desselben neben Benzol aus Brombenzol durch hohes Erhitzen in Gegenwart von Quecksilber als Katalysator. H. Meyer u. A. Hofmann. 145 u. 146.

**1-Br-3, 4-Ölsäure:** Darst. aus 2, 3-Dibromstearinsäure. Zus., Oxydation zur Pentadecylsäure. A. Eckert. 9 u. 10.

**Bromprodukt des B-1-Methoxy-Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinons:** Darst., Eig., Zus. G. Wahl. 534.

**Bromprodukt des B-3-Methoxyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinons:** Darst., Eig., Zus. G. Wahl. 529.

***o*-Bromtoluol:** Überführung in Anthracen durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 150 u. 151.

***i*-Butyrylamid:** Entstehung desselben als Nebenprodukt bei der Darstellung des B-3-Methoxy-Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinons. G. Wahl. 528.

***i*-Butyryl-*p*-Methoxylphenylhydrazid:** Darst. aus *i*-Buttersäureanhydrid und *p*-Methoxyphenylhydrazin. Überführung in B-3-Methoxy-Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon. G. Wahl. 526 u. f.

## C.

**Caesiumgermaniumfluorid (Caesiumhexafluorogermaneat):** Darst. aus Germaniumdioxyd, Flußsäure und Caesiumfluorid, Eig., Zus, A. Skrabal u. J. Gruber. 22—23.

**Caesiumgermaniumfluorid:** Krystallform. R. Scharizer. 24.

**Caesiumplumbifluorid (Caesium hexafluoroplumbeat):** Darst. a. Plumbiazetat, Flußsäure und Caesiumkarbonat, Eig., Zus. A. Skrabal u. J. Gruber. 21.

**Caesiumplumbifluorid:** Krystallform. R. Scharizer. 24.

**Caesiumstannifluorid (Caesiumhexafluorostanneat):** Darst. aus Zinnsäure, Flußsäure und Caesiumkarbonat. Eig., Zus. A. Skrabel u. J. Gruber. 19 u. f.

**Caesiumstannifluorid:** Krystallform. R. Scharizer. 23.

**Capronsäure** siehe **Kapronsäure.**

**Carbaminthioglykolsäure:** Entstehung des Kaliumsalzes derselben aus Thioglykolsäure und Kaliumcyanat in Gegenwart von Essigsäure. Überführung in die Senfölessigsäure. R. Andreasch. 204 u. f.

— Entstehung derselben neben Phenylsenfölglykolid beim Kochen von Phenylisothiohydantoin mit Salzsäure. Zus. R. Andreasch. 208.

**Cerochlorid:** Einfluß eines Zusatzes desselben auf die Bildung funkender kathodischer Abscheidungen aus glyzerinhaltiger Eisensalzlösungen. R. Kremann, R. Schadinger u. R. Kropsch. 91 u. f.

— Die kathodischen funkenden Ausscheidungen aus glyzerinhaltigen Eisensalzlösungen unter Zusatz von Cerochlorid enthalten niemals so viel Cer wie die technischen pyrophoren Cerlegierungen. R. Kremann, R. Schadinger u. R. Kropsch. 99 u. f.

**Cetylalkohol:** Anwendung eines Zusatzes desselben für die Überführung von Resorcin durch Kaliumbikarbonat in α-Resodicarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 89.

**Chlorbenzol:** Entstehung von *p*-Dichlordiphenyl und von Monochlordiphenylen aus demselben beim hohen Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 143—145.

***p*-Chlorbenzonitril:** Entstehung desselben aus 4-Chlorphtalimid durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 350.

***p*-Chlorbenzoylbenzoesäure:** Reduktion in konzentriert schwefelsaurer Lösung zum Dilakton der Dioxytetraphenyl-*p*-dichloräthandicarbonsäure. A. Eckert u. R. Pollak. 16 u. 17.

**Chloroform:** Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf dasselbe. A. Kailan. 537—543.

— Einwirkung von ultraviolettem Licht auf dasselbe. A. Kailan. 549 u. f.

**Chloroplatinat des Diäthylbenzylamins (Benzyldiäthylamin):** Darst., Eig., Zus. F. Wenzel. 276.

**Chloroplatinat des α-Methyl-α'-Äthyl-γ-Äthylpyridins:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. S. Loria. 232.

**Chloroplatinat des α-Methyl-γ-Äthylpyridins:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. S. Loria. 230.

**Chloroplatinat des γ-Methyl-α-Äthylpyridins:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. S. Loria. 234.

**Chloroplatinat des α α' β-Trimethylpyridins:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. S. Loria. 241.

**Chloroplatinat des α β γ-Trimethylpyridins:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. S. Loria. 243.

**4-Chlorphtalimid:** Entstehung von *p*-Chlorbenzonitril durch hohes Erhitzen aus demselben. H. Meyer u. A. Hofmann. 350.

***p*-Chlortoluol:** Erhitzung desselben auf hohe Temperaturen, Entstehung von *p*-Dichlordibenzyl und *p*-Dichlorstilben hiebei. H. Meyer u. A. Hofmann. 151 u. 152.

**Coridin** siehe unter α-Methyl-α'-Äthyl-γ-Äthylpyridin.

**Cumol:** Entstehung desselben bei der Zinkstaubdestillation von Lariciresinol. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 472.

**Cyansäure:** Addition derselben an Thioglykolsäure unter Bildung von Carbaminthioglykolsäure, beziehungsweise Senfölessigsäure. R. Andreasch. 204 u. f.

## D.

**Diäthylbenzylamin (Benzyldiäthylamin):** Darst. der Base, Eig., Zus. des Chloroplatinates. F. Wenzel. 276.

**Diäthylkarbonat:** Verseifung desselben in alkalischer Lösung, Nachweis, daß das erste Alkyl meßbar verseift wird und die Geschwindigkeit der Ester- und Hydroxylionenkonzentration proportional ist. A. Skrabal. 308 u. f.

**Diäthylsulfat:** Anwesenheit desselben im weinschwefelsauren Weinöl neben Kohlenwasserstoffen; Annahme von Verbindungen des Diäthylsulfats mit diesen Kohlenwasserstoffen auf Grund kinetischer Versuche. R. Kremann. 53 u. f.

**Diäthylsulfat:** Verseifung desselben durch absoluten Äthylalkol, absoluten Methylalkohol, ferner durch Wasser-Alkoholgemische verschiedener Zusammensetzung, sowie durch Natriumäthylat und durch Natriummethylat. J. Pollak u. A. Baar. 501 u. f.

***p*-Diaminodibenzyl:** Entstehung aus *p*-Toluidin durch hohes Erhitzen. Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 348.

**Diazetylanthrahydrochinon-1-sulfosaures Natrium:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. R. Pollak. 14.

**Diazetylanthrahydrochinon-2-sulfosaures Natrium:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. Pollak. 15.

**Diazetyl 1, 5-dichloranthrahydrochinon:** Darst. aus 1, 5-Dichloranthrachinon. Eig., Zus. A. Eckert u. R. Pollak. 13.

**Diazetylpinoresinol:** Entstehung aus dem Anhydroprodukt des Pinoresinols durch Azetylierung. Zus. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 476.

**Diazetylprodukt des B-3-Hydroxyl-Pr-3, 3-Dimethylindolinons:** Darst., Eig., Zus. G. Wahl. 531.

**Dibenzoylanthrahydrochinon-1-sulfosaures Natrium:** Darst., Eig., Zus., A. Eckert u. R. Pollak. 14.

**Dibenzoylanthrahydrochinon-2-sulfosaures Natrium:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. R. Pollak. 15.

**Dibenzyldicarbonsäuredimethylester:** Entstehung neben Stilbendicarbonsäuredimethylester aus *p*-Toluylsäuremethylester durch hohes Erhitzen. Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 337 u. 338.

**Dibrom-3, 5-amino-4-phenetol:** Darst. aus dem durch Bromierung von *p*-Aminophenol entstehenden Rohprodukt durch Äthylierung, Azetylderivat. W. Fuchs. 357 u. 338.

**Dibrom 3, 5-azetylamino-4-phenetol:** Darst. aus dem Dibrom-3, 5-amino-4-phenetol durch Azetylierung, Zus. W. Fuchs. 338.

**Dibrom-2, 6-Azetylamino-4-phenol:** Darst. aus *p*-Azetylaminophenol durch Bromierung, Überführung durch Äthylierung in den Äthyläther. W. Fuchs. 338 u. f.

***p*-Dibrombenzol:** Erhitzung desselben auf hohe Temperaturen, Entstehung von sehr geringen Mengen Brombenzol, ferner von *pp*-Dibromdiphenyl und einem isomeren Dibromdiphenyl (?) hiebei. H. Meyer u. A. Hofmann. 146—148.

***pp*-Dibromdiphenyl:** Entstehung desselben neben einem isomeren Dibromdiphenyl (?) und sehr geringen Mengen Brombenzol aus *p*-Dibrombenzol durch Erhitzen auf hohe Temperaturen. H. Meyer u. A. Hofmann. 146—148.

**2, 3-Dibromstearinsäure:** Darst. aus 2, 3-Ölsäure durch Bromaddition. Überführung durch Einwirkung alkoholischen Kalis in 1-Br-3, 4-Ölsäure. A. Eckert. 9 u. 10.

**1, 5-Dichloranthrachinon:** Reduktion in konzentriert schwefelsaurer Lösung zum 1, 5-Dichloranthron. A. Eckert u. R. Pollak. 13.

— Reduzierende Azetylierung zum Diazetyl-1, 5-dichloranthrahydrochinon in konzentriert-schwefelsaurer Lösung. A. Eckert u. R. Pollak. 13.

**1, 5-Dichloranthron:** Darst. aus 1, 5-Dichloranthrachinon. Eig., Zus. A. Eckert u. R. Pollak. 13.

***p*-Dichlorbenzol:** Entstehung von Monochlorbenzol und Tetrachlordiphenyl aus *p*-Dichlorbenzol durch mehrstündiges hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 145.

***p*-Dichlordibenzyl:** Entstehung desselben neben *p*-Dichlorstilben aus *p*-Chlortoluol durch hohes Erhitzen, Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 151 u. 152.

***p*-Dichlordiphenyl:** Entstehung desselben neben Monochlordiphenylen aus Chlorbenzol beim hohen Erhitzen. Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 143—145.

***p*-Dichlorstilben:** Entstehung aus *p*-Chlortoluol durch hohes Erhitzen neben *p*-Dichlordibenzyl, Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 151 u. 152.

***m*-Difluordibenzyl:** Entstehung aus *m*-Fluortoluol durch Erhitzen, Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 155.

***pp*-Difluordiphenyl:** Entstehung desselben aus dem Fluorbenzol durch hohes Erhitzen, Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 149 u. 150.

***p*-Difluorstilben:** Entstehung desselben aus *p*-Fluortoluol durch hohes Erhitzen, Eig., Zus., Überführung durch Bromaddition in *pp*-Difluor-1, 2-dibromdibenzyl. H. Meyer u. A. Hofmann. 152 u. f.

***p*-Dijodstilben:** Entstehung desselben aus *p*-Jodtoluol durch hohes Erhitzen neben Benzol, Dibenzyl, Stilben; Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 155 u. 156.

**Dimethylkarbonat:** Verseifung desselben in alkalischer Lösung, Nachweis, daß das erste Alkyl meßbar verzeift wird und die Geschwindigkeit der Ester- und Hydroxydionenkonzentration proportional ist. A. Skrabal. 306 u. f.

**Dimethyloxalat-Wasser:** Schmelzdiagramm des Systems. A. Skrabal. 25 u. f.

**β, β¹-Dimethylpyridin:** Isolierung aus basischen Teerölen vom Siedepunkt 170—195°. Identifizierung durch das Chloroplatinat, Pikrat und durch die Oxydation zur Dinikotinsäure. A. Eckert u. S. Loria. 238 u. f.

**2, 4-Dimethylpyridintrikarbonsäure,** siehe **α, γ**-Lutidintrikarbonsäure.

**2, 4-Dimethylpyridintricarbonsäure-α-Amid:** Darst. aus dem α-Alkylester, Eig., Zus., Überführung in die α-Amido-2, 4-Dimethylpyridindicarbonsäure. A. Kirpal u. K. Reimann. 252 u. f.

**Dimethylsulfat:** Verseifung desselben im homogenen System. A. Klemenc. 564 u. 565.

— Verseifung desselben durch Natronlauge. A. Klemenc. 566 u. f.

**Dimethylsulfat:** Verseifung desselben durch Kalilauge. A. Klemenc. 568 u. f.

— Einfluß der Neutralsalze K Cl und Na Cl bei der Verseifung des Dimethylsulfats durch Kali- oder Natronlauge. A. Klemenc. 572 u. f.

— Verseifung desselben durch Wasser. A. Klemenc. 576 u. 577.

— Verhalten desselben gegen wässerige Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid. A. Klemenc. 578.

— Verseifung durch absoluten Äthylalkohol, absoluten Methylalkohol, ferner durch Wasser-Alkoholgemische verschiedener Zusammensetzung sowie durch Natriummethylat und Natriumäthylat. J. Pollak u. A. Baar. 502 u. f.

***m*-Dinitrobenzol:** Binäres Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Toluidin. R. Kremann u. B. Petritschek. 393.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Harnstoff. R. Kremann u. B. Petritschek. 401.

***o*-Dinitrobenzol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Harnstoff. R. Kremann u. B. Petritschek. 400.

— binäres Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Toluidin. R. Kremann u. B. Petritschek. 392.

***p*-Dinitrobenzol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Toluidin. R. Kremann u. B. Petritschek. 394.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Harnstoff. R. Kremann u. B. Petritschek. 402.

**1, 2, 4-Dinitrotolul:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Toluidin. R. Kremann u. B. Petritschek. 395.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und Harnstoff. R. Kremann u. B. Petritschek. 403.

**Dioxybehensäure:** Spaltung derselben durch Kalischmelze in Pelargonsäure und Brassylsäure. A. Eckert. 6.

**β-2, 4-Dioxybenzal-ν-naphtylrhodanin:** Darst. aus Resorzylaldehyd und β-Naphtylrhodanin, Eig., Zus. R. Andreasch. 131 u. 132.

**β-3, 4-Dioxybenzal-ν-phenylrhodanin:** Darst. aus Protokatechualdehyd und Phenylrhodanin, Eig., Zus. R. Andreasch. 128 u. 129.

**β-2, 4-Dioxybenzal-ν-phenylrhodanin:** Darst. aus Resorcylaldehyd und Phenylrhodanin, Eig., Zus. R. Andreasch. 129 u. 130.

**β-2, 4-Dioxybenzal-ν-tolylrhodanin:** Darst. aus Resorcylaldehyd und Tolylrhodanin, Eig., Zus. R. Andreasch. 130 u. 131.

**1, 5-Dioxynaphtalin:** Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat unter Druck in eine Dioxynaphtalindicarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 84 u. 85.

**1, 6-Dioxynaphtalin:** Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat unter Druck in eine Dioxynaphtalinmonocarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 86 u. 87.

**Dioxynaphtalindicarbonsäure:** Darst. aus 1, 5-Dioxynaphtalin und Kaliumbikarbonat unter Druck, Eig., Zus. Baryum, Kalzium, Silber-, Ammoniumsalz. F. v. Hemmelmayr. 84 u. f.

**Dioxynaphtalinmonokarbonsäure:** Darst. aus 1, 6-Dioxynaphtalin, Eig., Zus. Baryumsalz. F. v. Hemmelmayr. 86 u. 87.

**Dioxystearinsäure:** Spaltung derselben durch Kalischmelze in Pelargonsäure und Azelainsäure. A. Eckert 5 u. f.

**Diphenyl:** Entstehung aus Benzoesäure durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 351 u. 352.

— Entstehung desselben aus Benzoesäuremethylester durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 354 u. 355.

**Diphenylamin:** Anwendung eines Zusatzes desselben für die Überführung des Pyrogallols durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat in Pyrogallolcarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 88 u. 89.

— Zusatz desselben bei der Überführung von Resorcin durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat in α-Resodicarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 88 u. 89.

**Diphenyl-*m*-carbonsäure:** Darst. aus ihrem Ester durch Verseifung, Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 355 u. 356.

**Diphenyl-*p*-carbonsäure:** Entstehung aus Benzoesäure durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 351 u. 352.

— Darst. aus dem Ester durch Verseifung, Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 353 u. 354.

**Diphenyl-*m*-carbonsäuremethylester:** Entstehung desselben aus Benzoesäuremethylester durch hohes Erhitzen, Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Diphenyl-*p*-carbonsäuremethylester, Verseifung zur freien Diphenyl-*m*-carbonsäure. H. Meyer u. A. Hofmann. 355.

**Diphenyl-*p*-carbonsäuremethylester:** Entstehung aus Benzoesäuremethylester durch hohes Erhitzen. Zus. Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Diphenyl-*m*-carbonsäuremethylester. H. Meyer u. A. Hofmann. 353 u. f.

## E.

**Eisen:** Kathodische Abscheidung desselben, Herstellung der Materialien, Untersuchung des Kleingefüges; Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens; Härte, Festigkeit, Magnetisierbarkeit, elektromotorisches Verhalten des unter höheren Wasserstoffdrucken abgeschiedenen Eisens. R. Kremann u. H. Breymesser. 363—381.

**Eisen-Nickellegierungen:** Die unter Wasserstoffdruck von 25 Atm. abgeschiedenen Eisen-Nickellegierungen. R. Kremann u. H. Breymesser. 381—384.

**Elektrochemische Darstellung:** von Plumbichlorid, Theorie derselben. R. Kremann u. H. Breymesser. 113 u. f.

**Ergosterin:** Nachweis im panus stypticus Bull. J. Zellner. 325.

— Anwesenheit desselben in Exidia auricula Judae Fr. J. Zellner. 328.

**Essigsäure:** Entstehung derselben bei der Natronschmelze der Sativinsäure neben Kapronsäure und Azelainsäure. A. Eckert. 6 u. f.

— Entstehung derselben neben Propionsäure und Azelainsäure bei der Natronschmelze der Linusinsäure. A. Eckert. 9.

**Exidia auricula Judae Fr.:** Nachweis von Ergosterin, Harz, Mykose, Cholin, eines bei der Hydrolyse hauptsächlich Mannose liefernden Pilzschleimes; Entstehung von Glukosamin bei der Hydrolyse der Membransubstanz des Pilzes. J. Zellner. 328.

F.

**Fettsäuren höhere ungesättigte:** Nachweis, daß Dioxysäuren und Monooxysäuren als Zwischenprodukte bei der Spaltung mit schmelzendem Ätzkali nicht in Betracht kommen. A. Eckert. 1 u. f.

**Fluorbenzol:** Entstehung von *pp*-Difluordiphenyl aus demselben. H. Meyer u. A. Hofmann. 149 u. 150.

***m*-Fluortoluol:** Überführung durch Erhitzen im *m*-Difluordibenzyl. H. Meyer u. A. Hofmann. 155.

***p*-Fluorloluol:** Überführung durch hohes Erhitzen in *p*-Difluorstilben. H. Meyer u. A. Hofmann. 152 u. f.

**Funkende kathodische Abscheidungen:** aus glycerinhältigen Eisensalzlösungen bei Zusatz anderer Salze, besonders von Cerochlorid. R. Kremann, R. Schadinger u. R. Kropsch. 91 u. f.

**Furfurolbildung:** Kinetik der Furfurolbildung aus Pentosen (Arabinose). R. Kremann u. H. Klein. 63—75.

G.

**Gallussäure:** Entstehung von Pyrogallol aus dem gallussauren Kalium neben Trioxyphtalsäure. D. Mrazek. 217 u. 218.

**Gentisinsäure:** Entstehung derselben als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Kaliumbikarbonat auf Hydrochinon. F. v. Hemmelmayr. 83.

— Entstehung von Hydrochinon beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Gentisinsäure. D. Mrazek. 217.

**Glukosaminchlorhydrat:** Entstehung desselben bei der Hydrolyse der Gerüstsubstanz von Lenzites sepiaria. Zus. J. Zellner. 324 u. 325.

— Entstehung aus der Gerüstsubstanz von panus stypticus Bull. durch Hydrolyse, Zus. J. Zellner. 327—328.

— Entstehung aus der Membransubstanz von exidia auricula Judae Fr. durch Hydrolyse. Zus. J. Zellner. 330.

**Glyzerinhaltige Eisensalzlösungen:** Versuche zur Darst. funkender kathodischer Abscheidungen aus denselben bei Zusatz anderer Salze, besonders von Cerochlorid. R. Kremann, R. Schadinger u. R. Kropsch. 91 u. f.

## H.

**Harnstoff:** Lösungsgleichgewicht desselben mit *o*-Dinitrobenzol, *m*-Dinitrobenzol, *p*-Dinitrobenzol und mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol. R. Kremann u. R. Petritschek. 399 u. f.

**Harz:** Nachweis desselben im panus stypticus Bull. J. Zellner. 325.

**Höhere ungesättigte Fettsäuren:** siehe unter Fettsäuren.

**Hydrochinon:** Einwirkung von Kaliumbikarbonat bei gewöhnlichem Druck. F. v. Hemmelmayr. 81.

— Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat unter Druck in Hydrochinondicarbonsäure neben geringen Mengen Gentisinsäure. F. v. Hemmelmayr. 82 u. 83.

— Entstehung desselben aus dem Kaliumsalz der Gentisinsäure beim Erhitzen. D. Mrazek. 217.

**Hydrochinondicarbonsäure:** Entstehung derselben aus Hydrochinon und Kaliumbikarbonat unter Druck neben einer geringen Menge Gentisinsäure. Zus. F. v. Hemmelmayr. 82 u. 83.

*B*-**1-Hydroxyl-Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon:** Darst. durch Entmetylierung der Methoxyverbindung, Zus., Eig. G. Wahl. 534 u. 535.

*B*-**3-Hydroxyl-Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon:** Darst. aus der Methoxyverbindung durch Entmethylierung, Eig., Zus., Diazetylprodukt, Monobenzoylprodukt. G. Wahl. 530 u. f.

## I.

**Isatin:** Kondensation mit Phenylrhodanin zum v-Phenylrhodanin-2-indolindigo. R. Andreasch. 135 u. 136.

— Kondensation mit i-Thiohydantoin zum i-Thiohydantoin-2-indolinoigo. R. Andreasch. 136 u. 137.

— Kondensation mit Senfölessigsäure zum Senfölessigsäure-2-indolindigo, R. Andreasch. 137.

— Kondensation mit Rhodanin zum Rhodanin-2-indolindigo. R. Andreasch. 138.

**Isophtalaldehyd,** siehe unter i-Phtalaldehyd.

**Isophtalaldehydsäure,** siehe unter i-Phtalaldehydsäure.

**Isothiohydantoin,** siehe unter i-Thiohydantoin.

## J.

**Jodbenzol:** Überführung desselben durch hohes Erhitzen in Benzol und ein Gemisch von Joddiphenylen. H. Meyer u. A. Hofmann. 148 u. 149.

**Joddiphenyle:** Entstehung eines Gemisches derselben neben Benzol aus Jodbenzol durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 148 u. 149.

**Jodid-Jodatlösung:** Alkalische Verseifung des Oxalsäuremethylesters in derselben. A. Skrabal. 162 u. f.

**Jodid-Jodatpuffer:** Anwendung desselben für die alkalische Verseifung von Methyl- und Äthylformiat. A. Skrabal u. A. Sperk. 192 u. f.

*p*-**Jodtoluol:** Verhalten bei hoher Erhitzung, Entstehung von Benzol, Dibenzyl, Stilben und *p*-Dijodstilben hiebei. H. Meyer u. A. Hofmann. 155 u. 156.

## K.

**Kaffeesäure:** Anwesenheit derselben im Zirbenharze. Zus. H. Bamberger u. H. v. Klimburg. 461 u. 462.

**Kaliumchlorid:** Einfluß desselben bei der Verseifung des Dimethylsulfats durch Kali- oder Natronlauge. A. Klemenc. 572 u. f.

— Wässerige Lösungen desselben, Verhalten zu Dimethylsulfat. A. Klemenc. 578.

**Kaliummethyloxalat:** Darst. Eig., Zus. A. Skrabal. 34 u. 35.

**Kaliumsalz** der Carbaminthioglykolsäure: Darst. aus Thioglykolsäure und Kaliumcyanat in Gegenwart von Essigsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 204 u. f.

**Kalziumsalz** der Dioxynaphtalindicarbonsäure: Darst., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 85.

— der Kapronsäure: Dargestellt zur Identifizierung der Säure, Zus. A. Eckert. 7 u. 8.

— der Pelargonsäure: Dargestellt zum Zwecke der Isolierung der freien Pelargonsäure, Zus. A. Eckert. 5 u. f.

**Kapillarröhrchen:** Siedepunktsbestimmung in demselben. F. Emich 219 bis 223.

**Kapronsäure:** Entstehung neben Essigsäure und Azelainsäure bei der Natronschmelze der Sativinsäure, Isolierung aus dem Kalziumsalz. A. Eckert. 6 u. f.

**Kathodische Abscheidung von Eisen,** siehe Eisen.

**Kohlehydrate:** Anwesenheit zweier im panus stypticus Bull. J. Zellner. 326 u. 327.

**Kohlensäure:** Frage nach der chemischen Natur derselben. A. Skrabal. 315 u. f.

**Kohlensäureester:** Nachweis, daß die saure Verseifung mit außerordentlicher Langsamkeit erfolgt. A. Skrabal. 314 u. f.

**Kondensationsprodukt der Senfölessigsäure mit Benzaldehyd:** Darst., Eigensch., Zus. R. Andreasch. 206.

## L.

**Lariciresinol:** Zinkstaubdestillation desselben, Entstehung von Toluol, Xylol, Cumol (?), Phenolen (Guajakol), Naphtalin und Methylnaphtalin bei der Zinkstaubdestillation von Lariciresinol. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 470 u. f.

**Lariciresinol:** Einwirkung von Ozon auf dasselbe. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 474.

**Lakton** der Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure: Darst. aus Benzoylbenzoesäure durch Reduktion in konzentriert-schwefelsaurer Lösung. A. Eckert u. R. Pollak. 16.

— — Überführung durch Sulfurierung in β-Anthrachinonsulfosäure. A. Eckert u. R. Pollak. 16.

— der Dioxytetraphenyl-*p*-dichloräthandicarbonsäure: Darst. aus *p*-Chlorbenzoylbenzoesäure durch Reduktion in konzentriert-schwefelsaurer Lösg., Zus., Eigensch. A. Eckert u. R. Pollak. 16 u. 17.

**Lenziles sepiaria Sw.:** Auffindung von Mannit, Mykose, Cholin, Glukose, phlobaphenartiger Körper und eines nicht identifizierten Kohlehydrates in demselben; Hydrolyse der Gerüstsubstanz des Pilzes; Nachweis von Traubenzucker, Mannose und Glukosamin bei der Hydrolyse derselben. J. Zellner. 319 u. f.

**Linusinsäure:** Spaltung durch Natronschmelze in Essigsäure, Propronsäure und Azelaïnsäure. A. Eckert. 9.

**α-γ-Lutidintricarbonsäure:** Veresterung mit alkoholischer Salzsäure, Entstehung des α-Äthylesters hierbei, bei der Veresterung mit Alkohol des α-Äthylesters nebst geringen Mengen des β-Esters. A. Kirpal u. K. Reimann. 249 u. f.

— Leitfähigkeitsbestimmung. A. Kirpal u. K. Reimann. 262.

**α-γ-Lutidintricarbonsäure-α-Äthylester:** Entstehung aus der Säure durch Veresterung mit Alkohol allein oder durch Veresterung mit Alkohol und Salzsäure, Zus. A. Kirpal u. K. Reimann. 249.

— — Überführung in das 2, 4-Dimethylpyridintricarbonsäureamid. A. Kirpal u. K. Reimann. 252 u. f.

— — Entstehung desselben neben dem β-Äthylester durch Einwirkung von Alkohol auf das Anhydrid der Säure. A. Kirpal u. K. Reimann. 256 u. f.

— — Leitfähigkeitsbestimmung. A. Kirpal u. K. Reimann. 258 u. 259.

— — Entstehung eines Gemisches mit β-Äthylester aus dem Gemisch der Amidsäuren, welches aus dem Imid durch Einwirkung von Laugen erhalten wird. A. Kirpal u. K. Reimann. 264 u. f.

**α-γ-Lutidintricarbonsäure-β-Äthylester:** Entstehung kleiner Mengen desselben aus der Säure durch Einwirkung von Alkohol neben viel α-Ester. A. Kirpal u. K. Reimann. 251 u. 252.

— — Leitfähigkeitsbestimmung. A. Kirpal u. K. Reimann, 259.

— — Entstehung neben dem α-Äthylester durch Einwirkung von Alkohol auf das Säureanhydrid, Zus., Überführung mittels alkoholischer Salzsäure in den α-β-Diäthylester. A. Kirpal u. K. Reimann. 256 u. f.

**α, γ-Lutidintrikarbonsäureanhydrid:** Darst. aus der Säure, Eigensch., Zus., Überführung durch Einwirkung von Alkohol in ein Gemenge von α- und β-Äthylester. A. Kirpal u. K. Reimann. 255 u. f.

**α, γ-Lutidintricarbonsäure-α, β-Diäthylester:** Darst., aus β-Ester und alkoholischer Salzsäure, Eigensch., Zus. A. Kirpal u. K. Reimann. 258.

— — Leitfähigkeitsbestimmung desselben. A. Kirpal u. K. Reimann. 262.

**α, γ-Lutidintrikarbonsäureimid:** Darst. aus der Säure, Eigensch., Zus., Überführung in ein Gemenge der Amidsäuren und dieses Gemenges in ein Gemenge von α- und β-Äthylester. A. Kirpal u. K. Reimann. 263 u. f.

## M.

**Mannit:** Isolierung aus Lenzites sepiaria. J. Zellner. 320.

— Anwesenheit im panus stypticus Bull. J. Zellner. 326.

**Mannose:** Isolierung derselben in Form des Phenylhydrazons aus den Produkten der Hydrolyse der Gerüstsubstanz von Lenzites sepiaria. J. Zellner. 324.

— Hauptsächliches Spaltprodukt des Pilzschleims aus exidia auricula Judae Fr., Phenylhydrazon. J. Zellner. 330.

**Mannosephenylhydrazon:** Dargestellt zur Identifizierung der Mannose, Zus., J. Zellner. 324.

*B*-**1-Methoxy-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon:** Darst. aus *o*-Methoxylisobutyrylphenylhydrazid, Eigensch., Zus., Bromprodukt, Entmethylierung zum B-1-Hydroxyl-Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon. G. Wahl. 532 u. f.

*B*-**3-Methoxy-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon:** Darst. aus dem *i*-Butyryl-*p*-Methoxylphenylhydrazid, Eig., Zus., Bromprodukt, Azetylprodukt, Benzoylprodukt, Überführung in das *B*-3-Hydroxyl-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon. G. Wahl. 526 u. f.

*o*-**Methoxyl-*i*-butyryl-phenylhydrazid:** Darst. aus *o*-Hydrazinanisol und *i*-Buttersäureanhydrid, Eigensch., Zus., Überführung in das *B*-1-Methoxy-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon. G. Wahl. 532 u. f.

**α-Methyl-α'-Äthyl-γ-Äthylpyridin (Coridin):** Darst. aus α-Pikolin und Jodäthyl, Eigensch., Zus., Chloroplatinat, Pikrat. A. Eckert u. S. Loria. 231 u. 232.

**α-Methyl-α'-Äthylpyridin:** Darst. aus α-Pikolin und Jodäthyl. A. Eckert u. S. Loria. 228 u. 229.

**α-Methyl-γ-Äthylpyridin:** Darst. aus α-Pikolin und Jodäthyl, Eigensch., Zus., Platindoppelsalz, Pikrat. A. Eckert u. S. Loria. 229 u. f.

**γ-Methyl-α-Äthylpyridin:** Darst. aus γ-Pikolin und Jodäthyl, Eigensch., Zus., Chloroplatinat, Pikrat, Identifizierung durch Oxydation zu Lutidinsäure. A. Eckert u. S. Loria. 233 u. f.

**Methylalkohol absoluter:** Verseifung von Dimethylsulfat sowie von Diäthylsulfat durch denselben. J. Pollak u. A. Baar. 542 u. f.

**Methylester der Kohlensäure,** siehe unter Dimethylkarbonat sowie unter Kohlensäureester.

**Methylester der αβγ-Pyridintrikarbonsäure:** Darst., Eigensch., Zus. A. Eckert u. S. Loria. 245.

**Methylformiat:** Alkalische Verseifung desselben in wässeriger Lösung mit Hilfe des Jodid-Jodatpuffers. A. Skrabal u. A. Sperk. 192 u. f.

**Methylnaphthalin:** Entstehung desselben bei der Zinkstaubdestillation von Lariciresinol. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 473.

**Monobenzoylprodukt des *B*-3-Hydroxyl-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinons:** Darst., Eig., Zus. G. Wahl. 530.

**Monochlordiphenyle:** Entstehung derselben neben *p*-Dichlordiphenyl aus Chlorbenzol durch hohes Erhitzen. H. Meyer u. A. Hofmann. 143—145.

**Mykose:** Isolierung derselben aus Lenzites sepiaria. J. Zellner. 320.

— Anwesenheit derselben im panus stypticus Bull. J. Zellner. 326.

— Anwesenheit in exidia auricula Judae Fr. J. Zellner. 328.

## N.

**Naphthalin:** Entstehung desselben bei der Zinkstaubdestillation von Lariciresinol. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 472 u. 473.

**β-Naphthylrhodanin:** Kondensation mit Resorzylaldehyd zum β-2, 4-Dioxybenzal-ν-naphthylrhodanin. R. Andreasch. 131 u. 132.

**Natriumäthylat:** Verseifung des Dimethylsulfats und des Diäthylsulfats damit. J. Pollak u. A. Baar. 514 u. f.

**Natriumchlorid:** Einfluß desselben bei der Verseifung des Dimethylsulfats durch Kali- oder Natronlauge. A. Klemenc. 572 u. f.

— Wässerige Lösungen desselben; Verhalten zu Dimethylsulfat. A. Klemenc. 578.

**Natriummethylat:** Verseifung des Diäthylsulfats und des Dimethylsulfats damit. J. Pollak u. A. Baar. 520 u. f.

***m*-Nitrophenol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Toluidin. R. Kremann u. B. Petritschek. 397.

— Binäre Lösungsgleichgewichte zwischen demselben und den drei isomeren Phenylendiaminen. R. Kremann u. B. Petritschek. 432 u. f.

*o*-**Nitrophenol:** Binäre Lösungsgleichgewichte zwischen demselben und den isomeren Phenylendiaminen. R. Kremann u. B. Petritschek. 432 u. f.

*p*-**Nitrophenol:** Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Tolindin. R. Kremann u. B. Petritschek. 398.

— Binäre Lösungsgleichgewichte zwischen demselben und den drei isomeren Phenylendiaminen. R. Kremann u. B. Petritschek. 426 u. f.

## O.

**Orcin:** Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat unter Druck in *p*-Orsellinsäure. F. v. Hemmelmayr. 83 u. 84.

*p*-**Orsellinsäure:** Entstehung aus Orcin durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat unter Druck, Darst. u. Zus. des Baryumsalzes. F. v. Hemmelmayr. 83 u. 84.

**Oxalmethylestersäure:** Saure Verseifung derselben; Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Säurekonzentration. A. Skrabal 35 u. f.

**Oxalmethylestersäure:** Alkalische Verseifung derselben. A. Skrabal. 39.

**Oxalsäuremethylester:** Die Verseifung des ersten Alkyls des Neutralesters verläuft momentan. A. Skrabal 32.

— Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal 43.

— Saure Verseifung desselben. A. Skrabal 45 u. f.

— Alkalische Verseifung desselben in einer Jodid-Jodatlösung; Ermittlung der Geschwindigkeit der Esterverseifung aus der Geschwindigkeit der Jodbildung. A. Skrabal. 163 u. f.

β-*o*-**Oxybenzal-ν-phenylisothiohydantoin:** Darst. aus Salizylaldehyd und Phenylthiohydantoin. R. Andreasch. 126 u. 127.

β-*o*-**Oxybenzal-ν-phenylsenfölglykolid:** Darst. aus Salizylaldehyd und Phenylsenfolglykolid, Eigensch., Zus. A. Andreasch 127 u. 128.

*p*-**Oxybenzoesäure:** Entstehung bei der Kalischmelze des ausgekochten Zirbenharzes. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 465 u. 467.

α-**Oxy-2, 4-Dimethylpyridin:** Darst. aus der α-Oxy-2, 4-Dimethylpyridindicarbonsäure durch $CO_2$-Abspaltung, Eigensch. A. Kirpal u. K. Reimann. 255.

α-**Oxy-2, 4-Dimethylpyridindicarbonsäure:** Darst. aus der α-Amidosäure, Zus., Überführung durch Abspaltung von $CO_2$ in das α-Oxy-2, 4-Dimethylpyridin. A. Kirpal u. K. Reimann. 255.

**Ozon:** Verhalten desselben zu Wasserstoffsuperoxydlösungen, Nachweis, daß die nach einer gewissen Zeit verschwundene Ozonmenge der verschwundenen Peroxydmenge nicht äquivalent, sondern erheblich größer ist, und zwar um so größer je verdünnter das Peroxyd ist, und daß nur bei einem großen Überschusse an Peroxyd die Reaktion nach der Gleichung $H_2 O_2 + O_3 = H_2 O + O_2$ verläuft, Erklärung dieser Ergebnisse. V. Rothmund u. A. Burgstaller. 296 u. f.

## P.

**Panus stypticus Bull:** Nachweis von Ergosterin, einem Harz, einem phlobaphenartigen Körper, von Mannit, Mykose, Cholin, Traubenzucker, zweier Kohlehydrate; Entstehung von Glukosamin bei der Hydrolyse der Gerüstsubstanz. J. Zellner. 325 u. f.

**Pelargonsäure:** Entstehung derselben bei der Kalischmelze der Dioxystearinsäure neben Azelainsäure, Abscheidung aus dem Kalziumsalz. A. Eckert. 5 u. f.

— Entstehung derselben neben Brassylsäure bei der Kalischmelze der Dioxybebensäure. A. Eckert. 6.

**Pentadecylsäure:** Entstehung aus 1 Br 3, 4-Ölsäure durch Oxydation, Zus. A. Eckert. 10.

**Pentosen (Arabinose):** Kinetik der Furfurolbildung aus Pentosen (Arabinose). R. Kremann u. H. Klein. 63—75.

**Phenol:** Binäre Lösungsgleichgewichte zwischen demselben und den drei isomeren Phenylendiaminen. 418, u. f.

**Phenol-Acetamid-Äthylalkohol:** Terniäres System. R. Kremann u. M. Wenzing. 487 u. f.

**Phenol-Benzamid:** Binäres System. R. Kremann u. M. Wenzing. 498.

**Phenylendiamine isomere:** Binäre Lösungsgleichgewichte zwischen denselben und Phenol. R. Kremann u. B. Petritschek. 418 u. f.

— Binäre Lösungsgleichgewichte zwischen denselben und *p*-Nitrophenol. R. Kremann u. B. Petritschek. 426 u. f.

— Binäre Längsgleichgewichte zwischen denselben und *o*-Nitrophenol. A. Kremann u. B. Petritschek. 432 u. f.

— Binäre Lösungsgleichgewichte zwischen denselben und *m*-Nitrophenol. R. Kremann u. B. Petritschek. 432 u. f.

**Phenylisocyanat:** Vereinigung mit Thioglykolsäure unter Wasseraustritt zum Phenylsenfölglykolid. R. Andreasch. 207 u. 208.

**Phenylrhodanin:** Kondensation mit *p*-Aminobenzaldehyd zum β-*p*-Aminobenzal-ν-phenylrhodanin. R. Andreasch. 121 u. 122.

— Kondensation mit Protokatechnaldehyd zum β-3, 4 Dioxybenzal-ν-phenylrhodanin. R. Andreasch. 128 u. 129.

— Kondensation mit Resorzylaldehyd zum β-2, 4-Dioxybenzalphenyl-ν-rhodanin. R. Andreasch. 129 u. 130.

— Kondensation mit *i*-Phtalaldehyd zum β-1, 3-Phtalal-bis-ν-phenylrhodanin. R. Andreasch. 132 u. 133.

**Phenylrhodanin:** Kondensation mit *i*-Phtalaldehydsäure zur ν-Phenylrhodanin-β-1, 3-phtalaldehydsäure. R. Andreasch. 134 u. 135.

— Kondensation mit Isatin zum ν-Phenylrhodanin-2-indolindigo. R. Andreasch. 135 u. 136.

**ν-Phenylrhodanin-2-indolindigo:** Darst. aus Isatin und Phenylrhodanin, Eig. Zus. R. Andreasch. 135 u. 136.

**ν-Phenylrhodanin-β-1, 3-phtalaldehydsäure:** Darst. aus Phenylrhodanin und *i*-Phtalaldehydsäure, Eig., Zus. R. Andreasch. 134 u. 135.

**Phenylsenfölglykolid:** Kondensation mit *p*-Aminobenzaldehyd zum β-*p*-Aminobenzal-ν-phenylsenfölglykolid. R. Andreasch. 122 u. 123.

— Kondensation mit Benzaldehyd zum β-Benzal-ν-phenylsenfölglykolid. R. Andreasch. 125 u. 126.

— Kondensation mit Salizylaldehyd zum β-*o*-Oxybenzal-ν-phenylsenfölglykolid. R. Andreasch. 127 u. 128.

— Darst. aus Phenylisocyanat und Thioglykolsäure. Zus. R. Andreasch. 206 u. f.

**Phenylthiohydantoin:** Darst. aus Phenylthioharnstoff und Chloressigsäure. Eig., Darst., Fig. u. Zus. des Chlorhydrates, Kondensation mit Benzaldehyd zum β-Benzal-ν-phenylisothiohydantoin. R. Andreasch. 123 u. f.

— Kondensation mit Salizylaldehyd zum β-*o*-Oxybenzal-ν-phenylisothiohydantoin. R. Andreasch. 126 u. 127.

**Phlobaphenartige Körper:** Isolierung derselben aus Lenzites sepiaria. J. Zellner 320 u. 321.

**Phlobaphenartiger Körper:** Anwesenheit desselben panus stypticus Bull. J. Zellner. 326.

**β-1, 3-Phtalal-bis-ν-phenylrhodanin:** Darst. durch Kondensation von *i*-Phtalaldehyd mit Phenylrhodanin, Eig., Zus. R. Andreasch. 132 u. 133.

**β, -1, 3-Phtalal-bis-rhodanin:** Darst. aus *i*-Phtalaldehyd und Rhodanin. Eig., Zus. R. Andreasch. 133 u. 134.

***i*-Phtalaldehyd:** Kondensation mit Phenylrhodanin zum β 1, 3-Phtalal-bis-ν-phenylrhodanin. R. Andreasch. 132 u. 133.

— Kondensation mit Rhodanin zum β 1, 3-Phtalal-bis-rhodanin. R. Andreasch. 133 u. 134.

***i*-Phtalaldehydsäure:** Kondensation mit Phenylrhodanin zur ν-Phenylrhodanin-β-1, 3-phtalaldehydsäure. R. Andreasch. 134 u. 135.

**Phtalimid:** Überführung in Benzonitril durch hohes Erhitzen; Überführung in *i*-Phtalimid, H. Meyer u. A. Hofmann. 349.

***i*-Phtalimid:** Darst. aus Phtalimid, Eig. H. Meyer u. A. Hofmann. 349 u. 350.

**α-Pikolin** Einwirkung von Jodäthyl, Entstehung von α-Methyl-α'-Äthylpyridin, von α-Methyl-γ-Äthylpyridin und von α-Methyl-α'-Äthyl-γ-Äthylpyridin hierbei. A. Eckert u. S. Loria. 228 u. f.

**γ-Pikolin:** Überführung durch Einwirkung von Jodäthyl in α-Methyl-γ-Äthylpyridin. A. Eckert u. S. Loria. 233—235.

**Pikrat des α-Methyl-α'-Äthyl-γ-Äthylpyridins:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. S. Loria. 232.

**Pikrat des α-Methyl-γ-Äthylpyridins:** Darst., Eig., Zus. A Eckert u. S. Loria. 230.

**Pikrat des γ-Methyl-α-Äthylpyridins:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. S. Loria. 234 u. 235.

**Pikrat des α α' β-Trimethylpyridins:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. S. Loria. 241.

**Pikrat des α β γ-Trimethylpyridins:** Darst., Eig., Zus. A. Eckert u. S. Loria. 243.

**Pinoresinol:** Gewinnung eines Anhydroproduktes aus demselben. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 474 u. f.

**Plumbichlorid:** Zur Theorie der elektrochemischen Darstellung desselben. R. Kremann u. H. Breymesser. 113 u. f.

**Propionsäure:** Entstehung neben Essigsäure und Azelainsäure bei der Natronschmelze der Linusinsäure. A. Eckert. 9.

**Protokatechnaldehyd:** Kondensation mit Phenylrhodanin zum β, 3, 4-Dioxybenzal-ν-phenylrhodanin. R. Andreasch. 128 u. 129.

**Protokatechusäure:** Nachweis, daß ihr Kaliumsalz beim Erhitzen Brenzkatechin und Brenzkatechindicarbonsäure liefert. D. Mrazek. 216 u. 217.

— Entstehung bei der Kalischmelze des Zirbenharzes. Zus. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 467.

**Puffer, kinetischer:** Jodit-Jodatmischung. Anwendung der unter Bildung von Jod verlaufenden Umsetzung als kinetischer Puffer für Wasserstoffion. A. Skrabal. 173 u. f.

**Puffergemische:** Mit einer Reserveazidität, beziehungsweise »Reservealkalinität«. Anwendung derselben für die Oxalsäureesterverseifung. A. Skrabal. 33 u. f.

— Einteilung derselben in statische und kinetische Puffer. A. Skrabal. 159 u. f.

**α-β'-Pyridindicarbonsäure:** Entstehung aus der α α' β-Pyridintrikarbonsäure durch Abspaltung von $CO_2$, Methylester. A. Eckert u. S. Loria. 241 u. f.

**α α' β-Pyridintricarbonsäure:** Darst. durch Oxydation des α α' β-Trimethylpyridins, Eig., Zus. Überführung durch $CO_2$-Abspaltung in α β'-Pyridindicarbonsäure. A. Eckert u. S. Loria. 240 u. f.

**α β γ-Pyridintricarbonsäure:** Entstehung aus α β γ-Trimethylpyridin durch Oxydation. Eig., Zus., Methylester. A. Eckert u. S. Loria. 243 u. f.

**Pyrogallol:** Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat bei gewöhnlichem Druck in Pyrogallolkarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 81.

**Pyrogallol:** Entstehung desselben beim Erhitzen des gallussauren Kaliums neben Trioxyphtalsäure. D. Mrazek. 217 u. 218.

— Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat bei erhöhtem Druck in Pyrogallolcarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 83.

— Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat in Gegenwart von Diphenylamin in Pyrogallolcarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 88 u. 89.

**Pyrogallolcarbonsäure:** Entstehung aus Pyrogallol durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat. F. v. Hemmelmayr. 81.

— Entstehung aus Pyrogallol und Kaliumbikarbonat unter erhöhtem Druck. F. v. Hemmelmayr. 83.

— Entstehung aus Pyrogallol durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat in Gegenwart von Diphenylamin. F. v. Hemmelmayr. 88 u. 89.

— Verhalten des Kaliumsalzes derselben beim Erhitzen. D. Mrazek. 218.

## R.

**Radiumstrahlen:** Durchdringende Einwirkung derselben auf Chloroform. A. Kailan. 537—543.

**Radiumstrahlung:** Durchdringende Einwirkung auf Tetrachlorkohlenstoff. A. Kailan. 543—548.

**α-Resodicarbonsäure:** Entstehung aus Resorcin und Kaliumbikarbonat unter Druck neben β-Resorcylsäure. F. v. Hemmelmayr. 82.

— Entstehung derselben aus Resorcin neben β-Resorcylsäure durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat in Gegenwart von Anilin. Zus. F. v. Hemmelmayr. 87 u. 88.

— Entstehung derselben aus Resorcin durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat in Gegenwart von Diphenylamin neben geringen Mengen β-Recorcylsäure, sowie aus Resorcin und Kaliumbicarbonat in Gegenwart von Cetylalkohol. F. v. Hemmelmayr. 88 u. 89.

— Entstehung derselben aus dem Monokaliumsalz, dem Mononatriumsalz, dem Monolithiumsalz der β-Resorcylsäure. Zus. D. Mrazek. 213 u. f.

**β-Resodicarbonsäure:** Entstehung aus α-Resorcylsäure durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat unter Druck. F. v. Hemmelmayr. 84.

**Resorcin:** Entstehung von β- und γ-Resorcylsäure aus demselben durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat bei gewöhnlichem Druck. F. von Hemmelmayr. 81 u. f.

— Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat bei erhöhtem Druck in α-Resodicarbonsäure und β-Resorcylsäure. F. v. Hemmelmayr. 82.

— Einwirkung von Kaliumbikarbonat auf dasselbe in Gegenwart von Anilin. Entdeckung von α-Resodicarbonsäure neben β-Resorcylsäure. F. v. Hemmelmayr 87 u. 88.

**Resorcin:** Überführung desselben durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat in Gegenwart von Diphenylamin in α-Resodicarbonsäure neben geringen Mengen von β-Resorcylsäure. F. v. Hemmelmayr. 88.

— Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat in Gegenwart von Cetylalkohol in α-Resodicarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 89.

— Entstehung aus dem Monokaliumsalz, dem Mononatriumsalz und dem Monolithiumsalz der β-Resorcylsäure beim Erhitzen. D. Mrazek. 213 u. f.

**α-Resorcylsäure:** Überführung durch Einwirkung von Kaliumbikarbonat unter Druck in β-Resodicarbonsäure. F. v. Hemmelmayr. 84.

— Nachweis, daß ihr Kaliumsalz beim Erhitzen zum allergrößten Teil unverändert bleibt. D. Mrazek. 216.

**β-Resorcylsäure:** Entstehung derselben neben γ-Resorcylsäure aus Resorcin und Kaliumbikarbonat bei gewöhnlichem Druck. F. v. Hemmelmayr. 81.

— Entstehung neben α-Resodicarbonsäure aus Resorcin und Kaliumbikarbonat unter Druck. F. v. Hemmelmayr. 82.

— Nachweis, daß aus dem Monokaliumsalz, dem Mononatriumsalz, dem Monolithiumsalz Resorcin neben α-Resodicarbonsäure entsteht, während beim Mononatrium- und Monolithiumsalz auch unter $CO_2$-Abspaltung harzige Anhydrisierungsprodukte entstehen. D. Mrazek. 213 u. f.

**γ-Resorcylsäure:** Entstehung derselben neben β-Resorcylsäure bei der Einwirkung von Kaliumbikarbonat auf Resorcin bei gewöhnlichem Druck. F. v. Hemmelmayr. 81.

**Resorcylaldehyd:** Kondensation mit Phenylrhodanin zum β-2, 4-Dioxybenzal-ν-phenylrhodanin. R. Andreasch 129 u. 130.

— Kondensation mit Tolylrhodanin zum β-2,4-Dioxybenzal-ν-Tolylrhodanin. R. Andreasch. 130 u. 131.

— Kondensation mit β-Naphtylrhodanin zum β-2, 4-Dioxybenzal-ν-naphtylrhodanin. R. Andreasch. 131 u. 132.

**Rhodanin:** Kondensation mit *i*-Phtalaldehyd zum β-1, 3-Phtalal-bis-rhodanin. R. Andreasch. 133 u. 134.

— Kondensation mit Isatin zum Rhodanin-2-indolindigo. R. Andreasch. 138.

**Rhodanin-2-indolindigo:** Darst. durch Kondensation von Rhodanin und Isatin. Eig. Zus. Identität mit dem 5-Thiazolthiol-2-indolindigo. R. Andreasch. 138.

**Rubidiumgermaniumfluorid (Rubidiumhexafluorogermaneat):** Darst. aus Germaniumdioxyd, Flußsäure und Rubidiumfluorid. Eig., Zus. A. Skrabal u. J. Gruber. 23.

**Rubidiumplumbifluorid (Rubidiumhexafluoroplumbeat):** Darst. aus Plumbiazetat, Flußsäure und Rubidiumkarbonat. Eig., Zus. A. Skrabal u. J. Gruber. 22.

**Rubidiumplumbifluorid:** Krystalf. R. Scharizer. 24.

**Rubidiumstannifluorid (Rubidiumhexafluorostanneat):** Darst. aus Zinnsäure, Flußsäure und Rubidiumkarbonat. Eig., Zus. A. Skrabal u. J. Gruber. 20 u. 21.

**Rubidiumstannifluorid:** Krystallf. R. Scharizer. 23.

## S.

**Salicylaldehyd:** Kondensation mit Phenylthiohydantoin zum β-*o*-Oxybenzalphenylthiohydantoin. R. Andreasch. 126 u. 127.

— Kondensation mit Phenylsenfölglykolid zum β-*o*-Oxybenzal-ν-phenylsenfölglykolid. R. Andreasch. 127 u. 128.

**Sativinsäure:** Spaltung durch Natronschmelze in Essigsäure, Kapronsäure und Azelainsäure; Struktur derselben. A. Eckert. 6 u. f.

**Schmelzdiagramm:** des Systems Dimethyloxalat-Wasser. A. Skrabal. 25 u. f.

**Senfölessigsäure:** Kondensation mit Isatin zum Senfölessigsäure-2-indolindigo. R. Andreasch. 137.

— Entstehung aus Carbaminthioglykolsäure durch Anhydrisierung, direkte Synthese aus Thioglykolsäure, Kaliumcyanat und Eisessig. Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd. Zus. R. Andreasch. 206.

**Senfölessigsäure-2-indolindigo:** Darst. aus Senfölessigsäure und Isatin. Eig., Zus. R. Andreasch. 137.

**Siedepunktbestimmung** im Kapillarröhrchen. F. Emich. 219—223.

**Silberazetat:** Dargestellt zur Identifizierung. Zus. A. Eckert. 7.

**Silbersalz** der Dioxynaphtalindicarbonsäure. Darst., Eig., Zus. F. v. Hemmelmayr. 85.

**Stickstoffatom:** Annahme einer Doppelbindung im dreiwertigen Stickstoffatome. F. Wenzel 270 u. f.

**Stilbendicarbonsäuredimethylester:** Entstehung desselben neben Dibenzyldicarbonsäuredimethylester aus *p*-Toluylsäuremethylester durch hohes Erhitzen. Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 357 u. 358.

## T.

**Teeröle, basische:** vom Siedepunkt 170—195°, Isolierung von symmetrischem Trimethylpyridin, ββ'-Dimethylpyridin, von αα'β'-Trimethylpyridin und von αβγ-Trimethylpyridin aus denselben. A. Eckert u. S. Loria. 235 u. f.

**Tetrachlordiphenyl:** Entstehung desselben neben Monochlorbenzol aus *p*-Dichlorbenzol durch hohes Erhitzen, Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 145.

**Tetrachlorkohlenstoff:** Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf denselben. A. Kailan. 543—548.

**Thioglykolsäure:** Addition derselben an Cyansäure unter Bildung von Carbaminthioglykolsäure, beziehungsweise Senfölessigsäure. R. Andreasch. 204 u. f.

— Vereinigung mit Phenylisocyanat unter Wasseraustritt zum Phenylsenfölglykolid. R. Andreasch. 207 u. 208.

***i*-Thiohydantoin-2-indolindigo:** Darst. durch Kondensation von *i*-Thiohydantoin mit Isatin. Eig., Zus. R. Adreasch. 136 u. 137.

***i*-Thiohydantoin:** Kondensation mit Isatin zum *i*-Thiohydantoin-2-indolindigo. R. Andreasch. 136 u. 137.

***p*-Toluidin:** binäres Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *o*-Dinitrobenzol. R. Kremann u. B. Petritschek. 392.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *m*-Dinitrobenzol R. Kremann u. B. Petritschek. 393.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *p*-Dinitrobenzol. R. Kremann u. B. Petritschek. 394.

— Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und 1-, 2-, 4-Dinitrotoluol. R. Kremann u. B. Petritschek. 395.

— Binäres Lösungsgleichgewicht zwischen demselben und *m*-Nitrophenol sowie mit *p*-Nitrophenol. R. Kremann u. B. Petritschek. 396 u. f.

— Verhalten desselben bei hoher Temperatur, Entstehung von *p*-Diaminodibenzyl hiebei. H. Meyer u. A. Hofmann. 347 u. 348.

**Toluol:** Entstehung bei der Zinkstaubdestillation von Lariciresinol. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 472.

***p*-Toluylsäuremethylester:** Verhalten desselben beim hohen Erhitzen, Entstehung von Dibenzyldicarbonsäuredimethylester und von Stilbendicarbonsäuredimethylester. H. Meyer u. A. Hofmann. 357 u. 358.

**Tolylrhodanin:** Kondensation mit Resorzylaldehyd zum β-2, 4-Dioxybenzal-*v*-tolylrhodanin. R. Andreasch. 130 u. 131.

**Traubenzucker:** Hauptsächliches Spaltungsprodukt der Gerüstsubstanz von Lenzites sepiaria Sw. J. Zellner. 323.

**Trimethylpyridin, symmetrisches** [α-γ-α'-Trimethylpyridin]. Isolierung aus basischen Teerölen vom Siedepunkt 170—195°, Identifizierung durch das Platindoppelsalz und durch Oxydation zur symmetrischen Pyridintricarbonsäure. A. Eckert u. S. Loria. 237 u. f.

**αα'β-Trimethylpyridin:** Isolierung aus basischen Teerölen vom Siedepunkt 170—195°, Zus., Chloroplatinat, Pikrat, Oxydation zur αα'β-Pyridintricarbonsäure. A. Eckert u. S. Loria. 241 u. 242.

**αβγ-Trimethylpyridin:** Isolierung aus basischen Teerölen vom Siedepunkt 170 -195°, Zus., Chloroplatinat, Pikrat, Oxydation zur αβγ-Pyridintricarbonsäure. A. Eckert u. S. Loria. 243 u. f.

**Trioxymethylen:** Entstehung beim hohen Erhitzen von Benzoesäuremethylester. H. Meyer u. A. Hofmann. 352 u. 353.

**Trioxyphtalsäure:** Entstehung derselben aus dem gallussauren Kalium durch Erhitzen neben Pyrogallol. D. Mrazek. 217 u. 218.

## U.

**Überwallungsharz der Zirbe,** siehe unter Zirbe.

**Ultraviolettes Licht:** Einwirkung desselben auf Chloroform. A. Kailan. 549—552.

**Umkrystallisieren:** Zur Theorie desselben. R. Kremann u. M. Wenzing. 479 u. f.

**Ungesättigte hohe Fettsäuren,** siehe unter Fettsäuren.

## V.

**Valenzen des Stickstoffs:** Aufstellung einer Hypothese, beruhend auf der Annahme einer Doppelbindung im dreiwertigen Stickstoffatom. F. Wenzel. 270 u. f.

**Vanillin:** Anwesenheit im Zirbenharz. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 463.

## W.

**Wasser-Alkoholgemische** verschiedener Zusammensetzung. Verseifung von Dimethylsulfat sowie von Diäthylsulfat durch dieselben. J. Pollak u. A. Baar. 511 u. f.

**Wasserstoffsuperoxyd:** Verhalten desselben zu Ozon, siehe unter Ozon.

**Weinschwefelsaures Weinöl:** Enthaltend Kohlenwasserstoffe und Diäthylsulfat; die kinetischen Versuche mit diesem Produkte führen zu der Annahme, daß im Weinöl die Kohlenwasserstoffe mit dem Diäthylsulfat Verbindungen bilden. R. Kremann. 53 u. f.

— Verseifung durch reines Wasser, durch Wasser in Gegenwart von Schwefelsäure sowie durch Wasser in Gegenwart von Alkali. R. Kremann. 60 u. f.

## X.

**Xylol:** Entstehung bei der Zinkstaubdestillation von Lariciresinol. M. Bamberger u. H. v. Klimhurg. 472.

# Z.

**Zirbe:** Überwallungsharz derselben, naturhistorische Charakterisierung des Harzes. F. Krasser. 458 u. 459.

**Zirbenharz:** Nachweis, daß dasselbe in präformiertem Zustande Kaffeesäure, Vanillin und wahrscheinlich auch Ferulasäure enthält, bei der Kalischmelze Essigsäure nebst höheren flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure), ferner Paraoxybenzoesäure, Protokatechusäure und Brenzkatechin liefert. M. Bamberger u. H. v. Klimburg. 459 u. f.

— Trennung in α- und β-Harz. M. Bamberger u. H. v. Klimburg 468 u. 469.

# Formelregister

### $C_2$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_2H_4O_2$ | Essigsäure |
| $C_2H_4O_2$ | Methylformiat |

### $C_3$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_3H_6O_2$ | Äthylformiat |
| $C_3H_3O_2NS$ | Senfölessigsäure |
| $C_3H_5O_3NS$ | Carbaminthioglykolsäure |

### $C_4$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_4H_6O_4$ | Oxalsäuremethylester |

### $C_5$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_5H_4O_2$ | Furfurol |

### $C_6$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_6H_6O_2$ | Brenzkatechin |
| $C_6H_{12}O_2$ | Kapronsäure |
| $C_6H_{14}O_6NCl$ | Glukosaminchlorhydrat |

### $C_7$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_7H_8$ | Toluol |
| $C_7H_6O_3$ | *p*-Oxybenzoesäure |
| $C_7H_6O_4$ | Protokatechusäure |
| $C_7H_6O_5$ | Pyrogallolcarbonsäure |
| $C_7H_9N$ | ββ'-Dimethylpyridin |

### $C_8$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_8H_{10}$ | Xylol |
| $C_8H_6O_6$ | Hydrochinondicarbonsäure |
| — | Brenzkatechindicarbonsäure |
| — | α-Resodicarbonsäure |
| — | β-Resodicarbonsäure |
| $C_8H_6O_7$ | Trioxyphtalsäure |
| $C_8H_8O_4$ | *p*-Orsellinsäure |

| | |
|---|---|
| $C_8H_{11}N$ | α-Methyl-γ-Äthylpyridin |
| — | γ-Methyl-α-Äthylpyridin |
| — | αβγ-Trimethylpyridin |
| — | Trimethylpyridin (symmetrisches) = α, γ, α'-Trimethylpyridin |
| — | αα'β-Trimethylpyridin |
| $C_8H_5O_6N$ | αα'β-Pyridintricarbonsäure |
| — | αβγ-Pyridintricarbonsäure |
| $C_8H_9O_2N$ | *p*-Azetylaminophenol |

**$C_9$-Gruppe.**

| | |
|---|---|
| $C_9H_8O_4$ | Kaffeesäure |
| $C_9H_{16}O_4$ | Azelainsäure |
| $C_9H_{18}O_2$ | Pelargonsäure |
| $C_9H_9O_5N$ | α-Oxy-2,4-Dimethylpyridindicarbonsäure |
| $C_9H_{10}O_4N_2$ | α-Amido-2,4-Dimethylpyridindicarbonsäure |
| $C_9H_7O_2NS$ | Phenylsenfölglykolid |
| $C_9H_8ON_2S$ | Phenylthiohydantoin |

**$C_{10}$-Gruppe.**

| | |
|---|---|
| $C_{10}H_8$ | Naphtalin |
| $C_{10}H_{15}N$ | α-Methyl-α'-Äthyl-γ-Äthylpyridin |
| $C_{10}H_7O_5N$ | α,γ-Lutidintricarbonsäureanhydrid |
| $C_{10}H_8O_4N_2$ | α,γ-Lutidintricarbonsäureimid |
| $C_{10}H_{10}O_5N_2$ | 2,4-Dimethylpyridintricarbonsäure-α-Amid |
| $C_{10}H_{11}O_2N$ | *B*-1-Hydroxyl-*Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinon |
| — | *B*-3-Hydroxyl-*Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinon |
| $C_{10}H_7O_2NS$ | Kondensationsprodukt der Senfölessigsäure mit Benzaldehyd |
| $C_{10}H_{11}O_2NBr_2$ | Äthyläther des Dibrom-2,6-azetylamino-4-phenols |
| — | Dibrom-3,5-azetylamino-4-phenetol |

**$C_{11}$-Gruppe.**

| | |
|---|---|
| $C_{11}H_{10}$ | Methylnaphtalin |
| $C_{11}H_8O_4$ | Dioxynaphtalinmonocarbonsäure |
| $C_{11}H_{17}N$ | Diäthylbenzylamin |
| $C_{11}H_{11}O_6N$ | Methylester der αβγ-Pyridintricarbonsäure |
| $C_{11}H_{13}O_2N$ | *B*-1-Methoxy-*Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinon |
| — | *B*-3-Methoxy-*Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinon |
| $C_{11}H_{16}O_2N_2$ | *o*-Methoxyl-*i*-butyrylphenylhydrazid |
| $C_{11}H_6O_2N_2S_2$ | Rhodanin-2-indolindigo |
| $C_{11}H_6O_3N_2S$ | Senfölessigsäure-2-indolindigo |
| $C_{11}H_7O_2N_3S$ | *i*-Thiohydantoin-2-indolindigo |
| $C_{11}H_{12}O_2NBr$ | Bromprodukt des *B*-1-Methoxy-*Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinons |
| — | Bromprodukt des *B*-3-Methoxy-*Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinons |

## $C_{12}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{12}H_6Cl_4$ | Tetrachlordiphenyl |
| $C_{12}H_8F_2$ | *pp*-Difluordiphenyl |
| $C_{12}H_8Cl_2$ | *p*-Dichlordiphenyl |
| $C_{12}H_8O_6$ | Dioxynaphtalindicarbonsäure |
| $C_{12}H_{13}O_6N$ | $\alpha\gamma$-Lutidintricarbonsäure-$\alpha$-Äthylester |
| — | $\alpha,\gamma$-Lutidintricarbonsäure-$\beta$-Äthylester |
| $C_{12}H_{12}O_2N_2S$ | $\beta p$-Aminobenzal-$\nu$-phenylsenfölglykolid |

## $C_{13}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{13}H_{10}O_2$ | Diphenyl-*m*-carbonsäure |
| — | Diphenyl-*p*-carbonsäure |
| $C_{13}H_{21}O_4$ | Brassylsäure |
| $C_{13}H_{15}O_3N$ | Azetylprodukt des *B*-3-Methoxyl-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinons |

## $C_{14}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{14}H_{10}Cl_2$ | *p*-Dichlorstilben |
| $C_{14}H_{10}F_2$ | *p*-Difluorstilben |
| $C_{14}H_{10}J_2$ | *p*-Dijodstilben |
| $C_{14}H_{12}Cl_2$ | *p*-Dichlordibenzyl |
| $C_{14}H_{12}F_2$ | *m*-Difluordibenzyl |
| $C_{14}H_{12}O_2$ | Diphenyl-*m*-carbonsäuremethylester |
| — | Diphenyl-*p*-carbonsäuremethylester |
| $C_{14}H_{16}N_2$ | *p*-Diaminodibenzyl |
| $C_{14}H_8OCl_2$ | 1, 5-Dichloranthron |
| $C_{14}H_{15}O_4N$ | Diazetylprodukt des *B*-3-Hydroxyl-*Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinons |
| $C_{14}H_{17}O_6N$ | $\alpha,\gamma$-Lutidintricarbonsäure-$\alpha,\beta$-Diäthylester |
| $C_{14}H_8O_2N_2S_4$ | $\beta$-1, 3-Phtalalbisrhodanin |

## $C_{15}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{15}H_{30}O_2$ | Pentadecylsäure |

## $C_{16}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{16}H_{11}O_2NS$ | $\beta$-Benzal-$\nu$-phenylsenfölglykolid |
| $C_{16}H_{11}O_3NS$ | $\beta o$-Oxybenzal-$\nu$-phenylsenfölglykolid |
| $C_{16}H_{11}O_3NS_2$ | $\beta$-3, 4-Dioxybenzal-$\nu$-phenylrhodanin |
| — | $\beta$-2, 4-Dioxybenzal-$\nu$-phenylrhodanin |
| $C_{16}H_{12}ON_2S$ | $\beta$-Benzal-$\nu$-phenylisothiohydantoin |
| $C_{16}H_{12}ON_2S_2$ | $\beta p$-Aminobenzal-$\nu$-phenylrhodanin |
| $C_{16}H_{12}O_2N_2S$ | $\beta o$-Oxybenzal-$\nu$-phenylisothiohydantoin |

### $C_{17}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{17}H_{15}O_3N$ | Monobenzoylprodukt des *B*-3-Hydroxyl-*Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinons |
| $C_{17}H_{10}O_2N_2S_2$ | ν-Phenylrhodanin-2-indolindigo |
| $C_{17}H_{11}O_3NS_2$ | ν-Phenylrhodanin-β-1,3-phtalaldehydsäure |
| $C_{17}H_{13}O_3NS_2$ | β-2,4-Dioxybenzal-ν-Tolylrhodanin |

### $C_{18}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{18}H_{16}O_4$ | Stilbendicarbonsäuredimethylester |
| $C_{18}H_{18}O_4$ | Dibenzyldicarbonsäuremethylester |
| $C_{18}H_{12}O_4Cl_2$ | Diazetyl-1,5-dichlorantrahydrochinon |
| $C_{18}H_{17}O_3N$ | Benzoylprodukt des *B*-3-Methoxy-*Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinons |
| $C_{18}H_{33}O_2Br$ | 1-Br-3,4-Ölsäure |
| $C_{18}H_{13}O_7SNa$ | Diazetylanthrahydrochinon-1-sulfosaures Natrium |
| — | Diazetylanthrahydrochinon-2-sulfosaures Natrium |

### $C_{19}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{19}H_{18}O_5$ | Anhydroprodukt aus Pinoresinol |

### $C_{20}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{20}H_{13}O_3NS_2$ | β-2,4-Dioxybenzal-ν-naphtylrhodanïn |

### $C_{23}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{23}H_{21}O_8$ | Diazetylpinoresinol |

### $C_{26}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{26}H_{16}O_2N_2S_4$ | β-1,3-Phtalal-bis-ν-phenylrhodanin |

### $C_{28}$-Gruppe.

| | |
|---|---|
| $C_{28}H_{16}O_4Cl_2$ | Lakton der Dioxytetraphenyl-*p*-dichlor-äthandicarbonsäure |
| $C_{28}H_{17}O_7SNa$ | Dibenzoylanthrahydrochinon-1-sulfosaures Natrium |
| — | Dibenzoylanthrahydrochinon-2-sulfosaures Natrium |

**Herzig J.** und **Lieb H.**, Zur Kenntnis des Eserins.

**Scholl R.**, Präparative Aufzeichnungen vermischten Inhalts.

**Weitzenböck R.**, Versuche zur Synthese des 3, 4—8, 9-Dibenz-pyrens.

**Weitzenböck R.** und **Klingler A.**, Synthese der isomeren Kohlenwasserstoffe 1, 2—5, 6-Dibenzanthracen und 3, 4—5, 6-Dibenzphenanthren.

**Kohn M.** und **Ostersetzer A.**, Zur Kenntnis des chinoiden Oxydationsproduktes des Methylendi-β-naphtols.

**Kohn M.** und **Ostersetzer A.**, Zwei neue dreiwertige Alkohole.

**Wegscheider R.** und **Ripper L.**, Über die Verseifung des Essigsäureäthylesters durch alkoholisches Natron.

**Meyer H.** und **Eckert A.**, Chemische Lichtwirkungen. (Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der Zweikernchinone).

---

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« ist 16 K. Jeden Monat, mit Ausnahme der Ferialmonate, erscheint ein Heft.

Man pränumeriert bei dem akademischen Buchhändler Alfred Hölder in Wien und bei allen andern Buchhandlungen.

---

Die **Bände I bis inkl. VI, 1880 bis 1885,** sind vollständig vergriffen. Die Buchhandlungsfirma Mayer und Müller in Berlin W., Markgrafenstraße 51, hat es jedoch unternommen, diese sechs Bände (I bis VI) auf anastatischem Wege zu vervielfältigen.

Die Serie der Bände I bis inkl. X ist von der genannten Firma direkt zum Preise von 200 M zu beziehen.

---

**Zu den Monatsheften sind folgende Generalregister erschienen:**

**zu den Bänden I—X zum Preise von 3 K 60 h = 3 M 60 Pf.;**
**zu den Bänden XI—XXII zum Preise von 7 K = 7 M;**
**zu den Bänden XXIII—XXX zum Preise von 9 K = 9 M.**

---

# SITZUNGSKALENDER DER MATHEM.-NATURW. KLASSE.
## 1917.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Jänn.** | 11. Donnerst. | Klassen-Sitz. | 6h |
| | 18. » | | |
| | 25. » | | |
| **Febr.** | 1. Donnerst. | Gesamt- » | 6h |
| | 8. » | | |
| | 15. » | Klassen- » | 6h |
| | 22. » | | |
| **März** | 1. Donnerst. | Gesamt- » | 6h |
| | 8. » | | |
| | 15. » | Klassen- » | 6h |
| | 22. » | | |
| | 29. » | Gesamt- » | 6h |
| **April** | 26. Donnerst. | Klassen- » | 6h |
| **Mai** | 3. Donnerst. | Klassen- » | 6h |
| | 10. » | | |
| | 11. Freitag | Gesamt- » | 6h |
| | 16. Mittw. | Klassen- » | 6h |
| | 31. Donnerst. | Wahl-Sitz. d. Klasse | 12h |
| **Juni** | 1. Freitag | Wahl-Sitz. d. Ges. Akad. | 10h |
| | 2. Samstag | Feierl. Sitzung | 11h |
| | 8. Freitag | | |
| | 14. Donnerst. | Klassen-Sitz. | 6h |
| | 21. » | | |
| | 28. » | Gesamt- » | 6h |
| **Juli** | 5. Donnerst. | Klassen- » | 6h |
| | 12. » | | |
| | 13. Freitag | Gesamt- » | 6h |
| **Okt.** | 11. Donnerst. | Klassen-Sitz. | 6h |
| | 12. Freitag | Gesamt- » | 6h |
| | 18. Donnerst. | Klassen- » | 6h |
| | 25. » | | |
| | 31. Mittw. | | |
| **Nov.** | 8. Donnerst. | Klassen- » | 6h |
| | 16. Freitag | Gesamt- » | 6h |
| | 22. Donnerst. | Klassen- » | 6h |
| | 29. » | | |
| **Dez.** | 6. Donnerst. | Klassen- » | 6h |
| | 13. » | | |
| | 14. Freitag | Gesamt- » | 6h |

---

Die Herren Autoren werden ersucht, ihre Manuskripte so einzurichten, daß ein möglichst raumsparender Satz möglich wird. Insbesondere werden sie ersucht, für die Mitteilung von Analysen und Tabellen Kleindruck vorzuschreiben und den Vergleich von gefundenen und berechneten Prozentzahlen nicht in Tabellenform, sondern in gewöhnlichen Zeilen, (z. B. »Gef. C I. 83·35, II. 83·61; H I. 5·27, II. 5·27%. Ber. f. $C_{27}H_{20}ON_2$ C 83·44, H 5·20%«) oder äußerstenfalls in der Form der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft niederzuschreiben. Den Tabellen ist unter Beachtung des Formats der Sitzungsberichte und Monatshefte schon im Manuskript eine Anordnung zu geben, die als Vorlage für einen möglichst raumsparenden Satz dienen kann.